

Серия
«Высшее образование»

**В. В. Денисов, В. М. Таланов,
И. А. Денисова, Т. И. Дровозова, Г. М. Житный,
И. А. Луганская, Б. И. Хорунжий**

Общая и неорганическая химия

Рекомендовано Международной академией
науки и практики организации производства
в качестве учебного пособия
для студентов вузов

Ростов-на-Дону
«Феникс»
2013

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73
КТК 15
О 27

Авторский коллектив

В. В. Денисов, В. М. Таланов, И. А. Денисова, Т. И. Дровозова, Г. М. Житный, И. А. Луганская, Б. И. Хорунжий

Рецензенты

Магомедбеков У. Г., профессор, д.х.н. (кафедра неорганической химии Дагестанского государственного университета);

Гаркушин И. К., профессор, д.х.н. (Самарский государственный технический университет)

О 27 Общая и неорганическая химия: учебное пособие / под ред. В. В. Денисова, В. М. Таланова. — Ростов-н/Д : Феникс, 2013. — 573 с. — (Высшее образование).

ISBN 978-5-222-20674-4

В пособии излагаются современные представления о строении вещества, периодичности свойств химических элементов и их соединений, химической связи, закономерностях протекания химических процессов, теории и свойствах растворов, поверхностных явлениях, дисперсных системах, комплексных и органических соединениях; рассмотрены основы электрохимии, окислительно-восстановительные реакции, коррозия и защита от коррозии, а также вопросы, связанные с идентификацией веществ. Дано систематическое описание свойств элементов и их соединений.

Предназначено для студентов нехимических специальностей и направлений подготовки.

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

ISBN 978-5-222-20674-4

© Коллектив авторов, 2013.

© Оформление: ООО «Феникс», 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
Глава 1. Введение в предмет	11
1.1. Химия как наука	11
1.2. Место химии в системе естественных наук	14
1.3. Химизация отраслей экономики	17
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	22
Глава 2. Основные законы и понятия химии	23
2.1. Основные законы химии.	23
2.2. Классификация и номенклатура неорганических соединений	31
2.2.1. <i>Химические элементы</i>	31
2.2.2. <i>Простые и сложные вещества</i>	32
2.2.3. <i>Бинарные соединения</i>	34
2.2.4. <i>Гидроксиды</i>	37
2.2.5. <i>Соли</i>	42
2.3. Классификация химических реакций.	45
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	49
Глава 3. Строение атомов и Периодический закон Д.И. Менделеева ...	51
3.1. Периодический закон Д.И. Менделеева	51
3.2. Сложность структуры атомов. Современная формулировка периодического закона	52
3.3. Протонно-нейтронная модель строения ядер атомов.	54
3.4. Изотопы и изобары. Уточнение понятия «химический элемент».	55
3.5. Понятие о квантах. Строение атома по Бору.	56
3.6. Основные положения квантовой механики электрона.	59
3.7. Квантовые числа. Принцип Паули	61

3.8. Периодическая система элементов и электронная структура атомов	68
3.9. Периодическая система элементов: ее структура и варианты	80
3.10. Строение электронной оболочки атомов и свойства элементов	82
3.11. Виды периодичности	87
3.11.1. Главная (менделеевская) периодичность.	87
3.11.2. Вторичная периодичность	88
3.11.3. Внутренняя периодичность	91
3.12. Значение периодического закона	92
Вопросы для самоконтроля	93
Глава 4. Химическая связь и строение молекул	95
4.1. Общие представления о химической связи	95
4.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей	97
4.3. неполярная и полярная ковалентная связь.	101
4.4. Водородная связь	104
4.5. Насыщаемость и направленность ковалентной связи. Геометрическая структура молекул	105
4.6. Гибридизация атомных электронных орбиталей	108
4.7. Метод молекулярных орбиталей	111
4.8. Ионная связь.	117
4.9. Валентность и степень окисления.	120
4.10. Металлическая связь	124
Вопросы для самоконтроля	125
Глава 5. Строение вещества в конденсированном состоянии	127
5.1. Агрегатное состояние	127
5.2. Межмолекулярные взаимодействия	131
5.3. Кристаллическое состояние вещества	134
5.4. Элементы симметрии и классификация кристаллических форм	137
5.5. Энергия и типы кристаллической решетки.	139
5.6. Явления полиморфизма и изоморфизма	147
5.7. Реальные кристаллы	150
Вопросы для самоконтроля	153
Глава 6. Общие закономерности протекания химических реакций	155
6.1. Энергетические эффекты химических реакций	155
6.2. Термодинамические законы	158
6.3. Движущая сила химических процессов	161
6.4. Энтропия	163
6.5. Энергия Гиббса и принципиальная возможность осуществления химического процесса	165

6.6. Понятие о химической кинетике. Скорость химических реакций	171
6.7. Влияние температуры на скорость реакции	173
6.8. Разветвленно-цепные, фотохимические и радиационные реакции	177
6.9. Катализ и катализаторы	181
6.10. Каталитические процессы в природных системах	185
6.11. Обратимые реакции. Химическое равновесие	187
6.12. Смещение химического равновесия	190
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	193
Глава 7. Вода и ее свойства	195
7.1. Роль воды в обеспечении жизни на Земле	195
7.2. Вода в природе. Состав природных вод	196
7.3. Физические свойства воды. Аномалии воды	198
7.4. Структура воды. Химические свойства воды	202
7.5. Показатели качества природных вод	207
7.6. Требования к качеству воды	210
7.7. Улучшение качества природной воды и основные этапы водоподготовки	214
7.8. Жесткость воды и методы ее устранения	218
7.9. Опреснение воды	222
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	224
Глава 8. Растворы. Свойства растворов неэлектролитов	226
8.1. Общие представления о растворах	226
8.2. Процессы растворения веществ и их тепловые эффекты. Гидратная теория растворов Д.И. Менделеева	227
8.3. Растворимость газов, жидкостей и твердых тел	230
8.4. Способы выражения концентрации растворов	235
8.5. Давление пара растворов	239
8.6. Кипение и кристаллизация растворов	240
8.7. Диффузия и осмос. Осмотическое давление	243
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	248
Глава 9. Растворы электролитов	249
9.1. Основы теории электролитической диссоциации	249
9.2. Диссоциация электролитов	252
9.3. Растворы слабых электролитов	255
9.4. Растворы сильных электролитов	258
9.5. Теория кислот и оснований	261
9.6. Реакции в растворах электролитов	265
9.7. Ионные равновесия и их смещение	268

9.8. Электролитическая диссоциация воды и водородный показатель	271
9.9. Гидролиз солей	273
9.10. Факторы, влияющие на протекание гидролиза.	279
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	280
Глава 10. Гетерогенные дисперсные системы	282
10.1. Дисперсные системы и их классификация	282
10.2. Виды коллоидно-дисперсных систем	283
10.3. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем	285
10.4. Поверхностные явления на границе раздела фаз	288
10.5. Строение коллоидных частиц	292
10.6. Методы получения золей и гелей	297
10.7. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем	299
10.8. Лиофильные и лиофобные коллоиды.	302
10.9. Образование студней	304
10.10. Очистка коллоидных растворов.	306
10.11. Природные и искусственные дисперсные системы	308
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	313
Глава 11. Окислительно-восстановительные процессы. Основы электрохимии	315
11.1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях и их классификация	315
11.2. Составление уравнений окислительно- восстановительных реакций.	318
11.3. Окислительно-восстановительные свойства веществ	322
11.4. Гетерогенные реакции в водных растворах	327
11.5. Стандартные потенциалы.	330
11.6. Гальванические элементы.	337
11.7. Электролиз.	343
11.8. Основные законы электролиза	349
11.9. Электролиз в промышленности.	350
11.10. Аккумуляторы	353
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	355
Глава 12. Коррозия металлов	357
12.1. Понятие о коррозии, ее виды.	357
12.2. Факторы, определяющие интенсивность коррозии металлов	359
12.3. Типы электрохимической коррозии	360

12.4. Механизм электрохимической коррозии	363
12.5. Особенности коррозии периодически смачиваемых металлоконструкций	367
12.6. Защита от коррозии	369
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	377
Глава 13. Комплексные соединения	379
13.1. Общие понятия	379
13.2. Основные положения координационной теории	380
13.3. Основные типы и номенклатура комплексных соединений	382
13.4. Природа химической связи в комплексных соединениях	385
13.5. Диссоциация комплексных соединений в водных растворах	387
13.6. Комплексные соединения в природе и технике	389
<i>Вопросы для самоконтроля</i>	391
Глава 14. Обзор свойств химических элементов и их соединений	394
14.1. Водород	394
14.2. <i>s</i> -Элементы	399
14.2.1. Простые вещества	400
14.2.2. Бинарные соединения. Гидроксиды.	401
14.2.3. Соли кислородных кислот.	403
14.3. <i>p</i> -Элементы	405
14.3.1. Элементы XIII группы	407
14.3.2. Элементы XIV группы	416
14.3.3. Элементы XV группы	428
14.3.4. Элементы XVI группы	443
14.3.5. Элементы XVII группы	456
14.3.6. Элементы XVIII группы	468
14.4. Переходные элементы	472
14.4.1. <i>d</i> -Элементы	474
14.4.2. Лантаноиды	499
14.4.3. Actиноиды	506
Глава 15. Основы химии высокомолекулярных соединений	511
15.1. Общие представления об органических соединениях	511
15.2. Основы теории строения органических соединений	513
15.3. Классификация веществ и номенклатура органических соединений	516

15.4. Основные классы органических соединений	518
15.4.1. Ациклические углеводороды	518
15.4.2. Карбоциклические углеводороды	521
15.4.3. Гетероциклические соединения	522
15.4.4. Соединения, содержащие функциональную группу	522
15.5. Основные типы химических реакций в органической химии	525
15.6. Олигомеры	528
15.7. Полимеры	530
15.8. Наиболее распространенные полимеры	536
15.9. Биополимеры	541
15.10. Неорганические полимеры	543
Вопросы для самоконтроля	545
Глава 16. Основы химической идентификации веществ	547
16.1. Методы идентификации веществ	547
16.2. Качественный анализ	551
16.3. Качественные реакции на ионы	557
16.4. Идентификация органических веществ	565
Вопросы для самоконтроля	567
Заключение	568
Литература	572

ПРЕДИСЛОВИЕ

Важнейшим разделом современного естествознания является химия. Без ее открытий были бы невозможны такие достижения человеческой цивилизации, как освоение космического пространства, использование атомной энергии, создание новых препаратов, успехи сельского хозяйства и многое другое.

В работе над данным пособием авторы сделали попытку охватить основные аспекты теоретической и прикладной химии, отраженные в Государственном образовательном стандарте, утвержденном для преподавания этой дисциплины в нехимических вузах.

Содержание пособия включает общетеоретическую часть и краткий обзор свойств химических элементов и их соединений. В вводных главах 1 и 2 приведен обзор важнейших классов неорганических соединений в том объеме, в каком они обычно рассматриваются в курсах общей химии. Там же описаны важнейшие химические понятия и закономерности, а также рассмотрены элементы рациональной номенклатуры неорганических соединений.

Большое внимание уделено строению вещества и природе химической связи, закономерностям протекания химических процессов, их энергетике, кинетике, равновесным состояниям. Приведена информация о растворах, их свойствах и характеристиках, а также воде, ее роли в жизни планеты, свойствах, качестве и путях ее улучшения. Дан достаточно обширный обзор свойств химических элементов и их соединений. При этом принцип их рассмотрения по группам периоди-

ческой системы сохранен только для *p*-элементов; *s*-элементы и переходные элементы представлены отдельными блоками, что способствует продуктивному использованию сравнительного принципа, поиску аналогий и различий в свойствах атомов химических элементов и их соединений.

При изложении материала пособия, предназначенного, в основном, для студентов первого курса, авторы стремились сочетать его достаточно высокий научный уровень с простотой и доступностью изложения.

В конце каждой главы приведены вопросы для самоконтроля, предназначенные для проверки студентами правильности понимания изложенного в ней материала.

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам, оказавшим большую помощь при подготовке книги к изданию, и заранее благодарят всех читателей, которые пришлют или опубликуют свои отзывы и замечания. Все замечания по содержанию и оформлению издания просим присылать по адресу:

346430, ЮРГТУ (НПИ), ХТФ, ГСП-1, ул. Просвещения, 132, г. Новочеркасск, Ростовская обл. Тел.: 8 (8635) 25-51-05, 25-53-35.

Глава 1

ВВЕДЕНИЕ В ПРЕДМЕТ

1.1. Химия как наука

Окружающий нас мир существует независимо от нашего сознания и представляет собой различные виды движущейся материи. *Материя* пребывает в вечном движении, мерой этого движения служит *энергия*.

Известны две формы существования материи как объективной реальности: вещество и поле. *Вещество* — устойчивая совокупность частиц (атомов, молекул, нейтронов, протонов, электронов и др.), обладающих массой покоя. *Поле* (электромагнитное, гравитационное и др.) — материальная среда, в которой происходит взаимодействие частиц. В свете современных представлений поле рассматривается как поток квантов, не обладающих массой покоя.

Из различных веществ построены все окружающие нас тела. *Телом* называют все то, что имеет массу и объем. Капли дождя, иней на ветках, туман над рекой — тела, состоящие из одного вещества — воды.

Каждое вещество имеет определенные *физические* и *химические свойства*. К физическим свойствам относятся: агрегатное состояние, плотность, растворимость, температура плавления, температура кипения, цвет, вкус, запах и другие.

Вещество может находиться в четырех агрегатных состояниях: твердое, жидкое, газообразное и плазма. При обычных

условиях различные вещества находятся в разных агрегатных состояниях. Например: сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$, хлорид натрия $NaCl$, сера S — твердые вещества; вода H_2O , бензол C_6H_6 , серная кислота H_2SO_4 — жидкие вещества; кислород O_2 , диоксид углерода CO_2 , метан CH_4 — газообразные вещества.

Любое вещество при изменении условий (например, температуры) может переходить из одного агрегатного состояния в другое. Например, жидкая вода при $100\text{ }^{\circ}C$ (температура кипения) превращается в пар (газообразное состояние), а при $0\text{ }^{\circ}C$ (температура плавления) превращается в лед (твердое состояние).

Изменение агрегатного состояния вещества — это пример физических явлений. *Физические явления* — это изменения формы или агрегатного состояния веществ, в результате которых не образуются новые вещества. Химия, напротив, выявляет и описывает такие свойства веществ, благодаря которым становятся возможными превращения одних веществ в другие, или *химические реакции*.

Возникновение особой формы движения материи — *химических превращений (реакций)* — связано с взаимодействием атомов, приводящим к образованию молекул, ассоциатов и агрегатов. Атом представляется неким промежуточным уровнем в общей схеме структурной организации материи и с точки зрения химической организации является низшим исходным уровнем. Эта схема, согласно которой атом образуется из элементарных частиц только трех типов, является, конечно, упрощенной. Однако такое упрощение вполне допустимо, поскольку свойства атома и характер его взаимодействия с другими атомами объясняются только тремя параметрами: числом протонов, нейтронов и электронов, содержащихся в нем.

Наряду с понятием атома в химии используется и более обобщающее понятие — *атомная частица*. Под **атомной частицей** понимают не только изолированный атом, но и производные от него: *атомный радикал*, *атомный* (одноатомный) *ион*, *атомный ион-радикал*, образующиеся вследствие ионизации или возбуждения атома и способные к самостоятельному существованию.

Дальнейшее усложнение химической организации материи происходит при взаимодействии атомных и молекулярных частиц, ведущем к образованию более сложных совокупностей — молекулярных ассоциатов и агрегатов. Важно отме-

тять, что ассоциаты существуют главным образом в газообразном или жидком состояниях, а агрегаты — в твердом.

На рисунке 1.1 приведены последовательные этапы усложнения химической организации неживой материи.

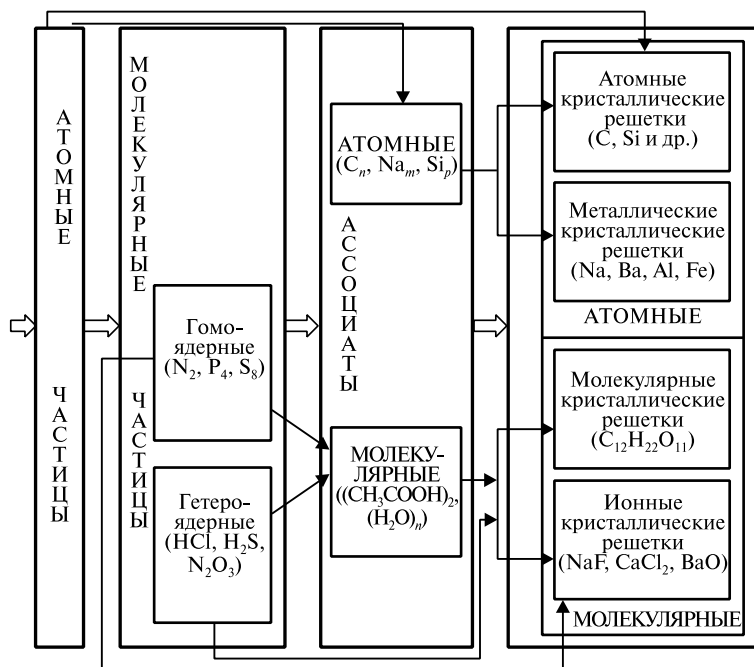


Рис. 1.1. Усложнение структурной организации материи

Приведенная схема является одновременно и фрагментом общей структуры организации материи. Из схемы, представленной на рис. 1.1, видно, что молекулярные ассоциаты образуются из гомоядерных или гетероядерных молекул, в то время как атомные ассоциаты образуются из атомных частиц, минуя второй, молекулярный уровень. Образование атомных агрегатов может происходить уже по двум независимым механизмам: либо непосредственно из атомных частиц (минуя два уровня), либо за счет взаимодействия атомных ассоциатов. Наиболее характерными примерами атомных ассоциатов являются атомные и металлические кристаллические решетки.

Образование молекулярных агрегатов также происходит по двум механизмам: либо из молекулярных частиц, либо за счет взаимодействия молекулярных ассоциатов. Примерами молекулярных агрегатов могут служить молекулярные и ионные кристаллические решетки.

Важно подчеркнуть, что по мере усложнения химической формы существования материи в ряду количественные изменения переходят в качественные:

атомная → молекулярная → ассоциаты → агрегаты.
частица частица

Вышеизложенное позволяет лучше понять, что такое химия.

Химия — это наука, которая изучает процессы превращения одних веществ в другие, сопровождающиеся изменением их состава и структуры, а также исследует взаимные переходы между этими процессами.

Таким образом, химия изучает особую «химическую» форму движения материи, характерной особенностью которой является качественное превращение веществ при химических взаимодействиях.

1.2. Место химии в системе естественных наук

Слово «естествознание» означает знание о природе или природоведение. Сначала изучением природы занималась *натурфилософия* («природоведение» в переводе с нем. *Naturphilosophie*; лат. *natura* — «природа» + греч. *phileo* — «люблю» и *sophia* — «мудрость»). Представители этого направления высказывали как гениальные догадки о Вселенной, так и фантастические домыслы о природных явлениях. Первоначально все знания о природе относились к физике, но поскольку природа чрезвычайно многообразна по видам объектов, их свойствам и формам движения, то в процессе познания природы стали формироваться и выделяться в самостоятельные различные естественные науки: физика, химия, биология, астрономия, география, геология и другие.

В ходе развития науки развивался математический аппарат теорий, совершенствовались экспериментальная база и техника измерений. В результате произошла полная дифференциация в предметах исследования различных естественных наук. Каждая научная дисциплина, опираясь на общие

методы познания, сформировала и собственные, специфические методы познания действительности — теорию, математический аппарат, методику эксперимента, способы измерения и т. п.

Основные науки, включаемые в рамки естествознания, принято разграничивать, в свою очередь, по соответствующему уровню организации материальных структур; последние изучаются каждой конкретной наукой (рис. 1.2).

Физика исследует наиболее простые и поэтому наиболее фундаментальные уровни организации материи; *космология* как раздел физической науки исследует Вселенную как целое и ее эволюцию. *Химия* исследует атомарный и молекулярный уровни, *биология* — клеточный уровень организации материи и все многообразие живых организмов. Науки о Земле исследуют процессы планетарного масштаба, происходящие во всех земных сферах.

На современном этапе основными науками, включаемыми в рамки естествознания, являются физика (включая космологию), химия, биология и науки о Земле, хотя границы между ними весьма условны.



Рис. 1.2. Уровни структурной организации материи и основные науки, связанные с их изучением

Особенно это проявилось после возникновения на стыках наук новых областей знаний. Создание *молекулярной биологии*, изучающей проявления жизни на молекулярном уровне, отражает понимание того, что многие важные процессы, ранее считавшиеся монополией биологии (дыхание, ощущение, раздражение), являются химическими процессами. Химическую природу имеет также процесс деления клетки, но жизнь не сводится только к физико-химическим процессам. Физики, пришедшие в биологию в XX в., сумели расшифровать рентгенограммы ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты) и проникнуть в глубинные тайны жизни. Эти важнейшие открытия в науке о живой материи были сделаны потому, что их начали изучать на более простых — физических и химических — процессах самодвижения материи и самоусложнения структур.

Химические реакции протекают не только в окружающем нас мире, но и в нас самих: в тканях, клетках, сосудах человеческого тела и т. д. Повсюду идет непрерывное химическое взаимодействие атомов и молекул и в биосфере, и в недрах Земли, и в Космосе.

Без глубокого понимания химических законов невозможно объяснить явления, изучаемые биологами и физиками, археологами и ботаниками, геологами и зоологами. Не может быть прогресса в любой современной области знаний без активного участия и помощи химии. Недаром у химии появилось столько дочерних наук — биохимия, геохимия, космохимия, коллоидная химия, физическая химия, химическая физика и другие.

Взаимодействуя с другими науками, химия продолжает активно развиваться сама и способствует своими достижениями развитию других наук. Однако еще Д.И. Менделеев указал на существенную особенность химии: она в значительной мере сама создает свой объект изучения. Это означает, что ее самые разнообразные исследования направлены на раскрытие закономерностей химических превращений, на получение и изучение новых веществ, большинство из которых в природе не встречаются.

Основная цель современной химии заключается в получении веществ с заданными свойствами, необходимыми человеку для практического использования. Это и определяет центральную задачу химии — исследование генезиса (т. е. происхождения) свойств веществ и разработка на этой основе методов получения веществ с заранее заданными свойствами.

1.3. Химизация отраслей экономики

Во второй половине XX в. достижения химии и химической технологии начали находить все более широкое применение в самых разных отраслях промышленного производства. Этот процесс, получивший название *химизации*, позволил совершенствовать многие производственные технологии, заменяя механические операции химическим воздействием, и стал источником огромного ассортимента новых материалов, дешевого синтетического сырья и полуфабрикатов, нашедших повсеместно широкое применение, в т.ч. при создании новых видов вооружения и военной техники.

Химизация промышленного производства включает ряд важнейших направлений:

- широкое использование химических процессов во всех отраслях техники;
- использование синтетических материалов в промышленности и строительстве вместо цветных металлов, сплавов и природных материалов;
- замена синтетическими продуктами ряда природных материалов и пищевого сырья;
- развитие производства минеральных удобрений, химических средств защиты растений, кормовых добавок;
- использование химических продуктов и синтетических материалов в производстве товаров широкого потребления;
- развитие химических производств для нужд здравоохранения.

Структура отраслей экономики Российской Федерации и примерный уровень их химизации представлены на рис. 1.3.

Как следует из приведенной схемы, химии принадлежит первостепенная роль в обеспечении ведущих отраслей экономики конструкционными материалами, сырьем и энергоресурсами.

Современные технологические процессы нуждаются в аппаратуре, способной выдерживать разнообразные негативные воздействия — механические, термические, электрические, химические, а в ряде случаев также радиационные и биологические. Нередко эти воздействия сопутствуют друг другу, что еще больше осложняет выбор конструкционных материалов для изготовления соответствующей аппаратуры.

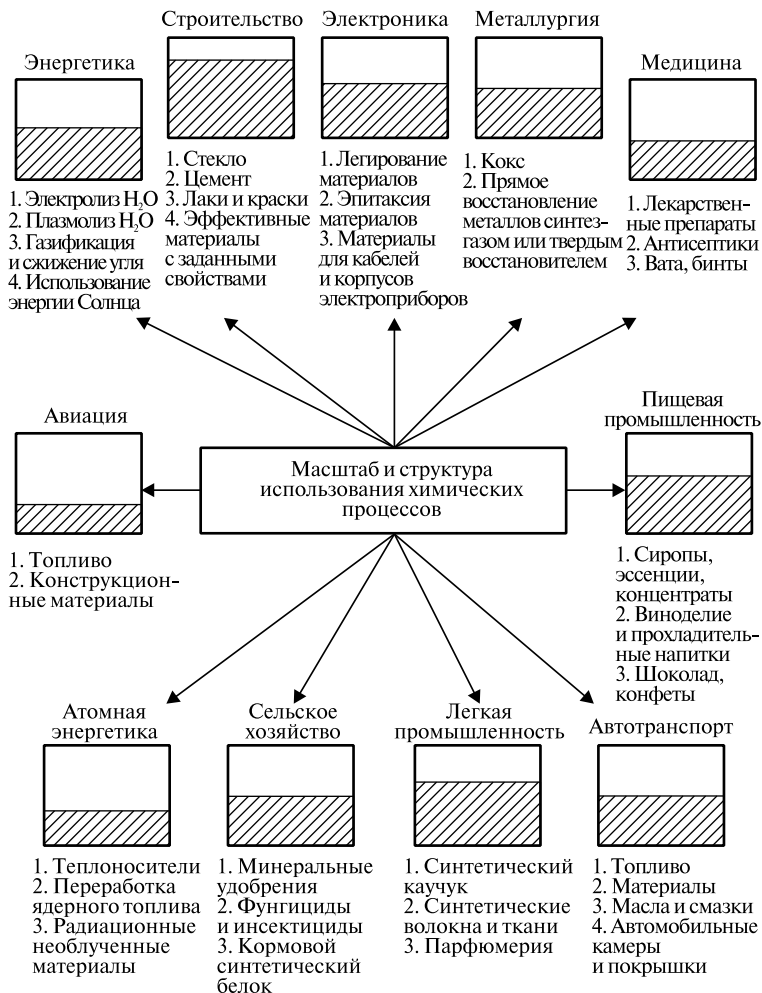


Рис. 1.3. Структура важнейших отраслей экономики и примерная доля химических производств в каждой из них (▨▨▨)

В последнее время требования к конструкционным материалам еще более возросли в связи с использованием новейших технологий, включающих экстремальные воздействия: сверхвысокие и сверхнизкие температуры, ударные и взрывные волны, ионизирующие излучения, биологические ферменты и многое другое.

Конструкционные материалы классифицируют по различным признакам, в том числе по составу, структуре, свойствам, областям применения. При классификации по составу можно условно выделить три группы конструкционных материалов — металлические, неметаллические и композиционные.

Металлические материалы, известные и используемые людьми с глубокой древности, отличаются сочетанием ценных механических свойств, таких как прочность, вязкость, пластичность, упругость, твердость, с технологическими — возможностью использования при их обработке, ковке, прокатке, сварке, обработке режущими инструментами. Они незаменимы при конструировании разнообразных механизмов, аппаратуры, транспортных средств и т. п. Мировое производство металлов — железа, меди, алюминия и других — постоянно растет.

Чистые металлы в роли конструкционных материалов используются сравнительно редко. Исключение составляют алюминий (изготовление емкостей, теплообменников и т. п.), медь (электротехника, трубопроводы теплообменников для жидких криогенных веществ), молибден (нагреватели и высокотемпературные печи), платиновые металлы (аноды, катализаторы, химическая посуда) и некоторые другие.

Гораздо шире используются металлические сплавы на основе железа (сталь и чугун), меди (бронза и латунь), алюминия, магния, никеля, титана и других металлов.

Среди металлических материалов первостепенную роль играют сплавы на основе железа. Сплавы железа с содержанием углерода до 2% принято называть *сталью*, свыше 2% — *чугуном*. Стали, используемые в промышленности, подразделяют на углеродистые и легированные, содержащие кроме Fe и C ряд добавок, улучшающих их упругость, термостойкость, устойчивость к химическим воздействиям — титан, молибден, ванадий, никель и другие металлы. Из года в год доля средне- и высоколегированных сталей от общего количества производимых промышленностью черных металлов возрастает и превысила 20%.

Развитие многих отраслей промышленности (авиа- и ракетостроение, химические технологии, атомная энергетика и др.) требуют повышения качества металлов и разработки новых сплавов, прежде всего жаростойких, износоустойчивых, обладающих повышенной коррозионной стойкостью. К ним относятся, прежде всего, титановые и никелевые сплавы.

Неметаллические конструкционные материалы принято подразделять на две группы: неорганические и органические.

К *неорганическим* относят керамику, фарфор, стекло, цементы и бетоны, графит и многие другие неметаллические материалы, как природные, так и искусственные. К первым следует отнести прежде всего различные горные породы, которые издревле были прекрасным конструкционным материалом для возведения крупногабаритных сооружений и сейчас широко используются в строительстве (гранит, мрамор, известняк, песчаник и др.).

Искусственные неорганические материалы весьма разнообразны и находят широкое применение как в виде конструкционных материалов, так и для защиты аппаратуры, емкостей, трубопроводов от агрессивных воздействий, в качестве электроизоляционных материалов и т. п.

Среди искусственных неорганических материалов особое место занимают силикатные материалы — цементы, стекло (обычное и кварцевое), ситаллы и эмали, керамика. Эти материалы характеризуются доступностью сырья, низкими энергетическими затратами на их производство, экологической безопасностью и все возрастающими масштабами применения.

Органические материалы также можно подразделить на природные и синтетические.

На протяжении всей истории человечества природные органические материалы обеспечивали его одеждой (кожа, мех, шелк, лен, хлопок и др.), строительными материалами (древесина), лекарственными, красящими, ароматическими и многими другими необходимыми веществами. Они же обеспечивали население планеты продуктами питания.

С развитием производительных сил человеческого общества на смену природным органическим все чаще приходят синтетические органические материалы, номенклатура которых насчитывает десятки тысяч наименований и быстро расширяется. Синтетические нити и ткани, искусственная кожа и мех, синтетический каучук, не говоря уже о широчайшем

ассортименте лекарственных препаратов, красителей, парфюмерных изделий, полимеров и пластмасс с заранее заданными свойствами свидетельствуют о том, что им принадлежит будущее.

Особую роль среди искусственных материалов играют **ком-
позиты**, состоящие из пластичной основы-матрицы и различных наполнителей — от углеродных и металлических волокон до газов.

В качестве основы-матрицы используются металлы и сплавы, полимеры, керамика. Самое широкое распространение в наше время получили композиты с полимерными матрицами, которые чаще называют *пластмассами*.

Основой развития цивилизации является стремление к выживанию человеческого общества в условиях постоянно ухудшающегося качества окружающей среды, природы в целом. Для этого человек всегда был и будет вынужден решать вечные проблемы поиска и овладения веществом, энергией и информацией.

Химизация производства и быта позволила человеку решить многие социальные проблемы (наращивание производства продуктов питания, создание материалов бытовой химии, производство металлов, широкое освоение нефтегазопереработки). Однако всеобъемлющая химизация обернулась и «обратной стороной медали». Химическая промышленность нарушила сложившееся в течение миллионов лет равновесие природных процессов на Земле, что в конечном итоге стало отражаться на здоровье самого человека. Химическое производство способствовало загрязнению атмосферы, вод, почв, снижению биологической активности всего живого на Земле, явилось причиной появления совершенно новых, ранее не известных болезней, аллергических заболеваний. Следовательно, человек, пройдя ряд этапов развития науки и техники, оказался снова в условиях на этот раз им самим вызванной проблемы выживания. Эту проблему усложняют и проблемы политического, социального и технического характера.

Таким образом, роль химии в развитии современной цивилизации исключительна. Без нее невозможно решить многочисленные социальные, экологические, демографические и другие проблемы человечества.

Исходя из сказанного, место и роль химии в развитии современной цивилизации должны рассматриваться во всем

многообразии отношений, существующих между обществом и природной средой в рамках критерия экологической безопасности личности, общества, государства, цивилизации в целом.

Вопросы для самоконтроля

1. Чем отличаются физические явления от химических?
2. В чем состоит суть особой формы движения материи — химической?
3. Дайте определение химии как науки. Что является объектами изучения химии?
4. Перечислите основные уровни организации материи и основные науки, связанные с их изучением.
5. Охарактеризуйте место химии в системе наук, изучающих природу.
6. Какой вклад вносит химия в развитие космических исследований, решение продовольственной проблемы, развитие информационных технологий, освоение альтернативных источников энергии, создание новых видов вооружения и военной техники?
7. Перечислите негативные стороны всеобщей химизации производства и быта. Возможна ли здесь «золотая» середина?

Глава 2

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНЫ И ПОНЯТИЯ ХИМИИ

2.1. Основные законы химии

Законы сохранения и взаимосвязи массы и энергии. Общий принцип сохранения материи и движения, лежащий в основе современного естествознания, был сформулирован великим русским ученым М.В. Ломоносовым в 1748 г. Позднее, в 1756 г., изучая химические процессы, он обнаружил, что при их протекании общая масса веществ не изменяется. Это открытие стало важнейшим законом химии, который в настоящее время формулируется так:

- *масса веществ, вступивших в химическую реакцию, равна массе веществ, образовавшихся в результате реакции.*

В 1774 г. французский химик А. Лавуазье установил: при химических реакциях остается неизменной не только общая масса веществ, но и масса каждого типа атомов, которые входят в состав взаимодействующих веществ. Таким образом, при протекании химических реакций взаимопревращения атомов элементов друг в друга не происходит.

В 1760 г. М.В. Ломоносов открыл закон сохранения энергии, который был экспериментально подтвержден в 1842 г. немецким ученым Р. Майером, определившим эквивалентные соотношения между различными видами энергии. Для химических реакций этот закон выражается следующим образом:

- *энергия системы, включающей вещества, вступившие в реакцию, равна энергии системы, включающей вещества, образовавшиеся в результате реакции.*

В 1905 г. основоположником современной физики А. Эйнштейном установлена количественная взаимосвязь между массой m и энергией системы E : $E = mc^2$, где c — скорость света в вакууме, равная $2,998 \cdot 10^8$ м/с (около 300 000 км/с). Выражая эквивалентность массы и энергии любого объекта, это соотношение, тем не менее, вовсе не характеризует тождественность и взаимопревращаемость вещества и энергии.

Закон постоянства состава химических элементов был открыт французским ученым Ж. Прустом, который утвердил его в споре с К. Бертолле (1800—1808):

- *химическое соединение, имеющее молекулярное строение, независимо от метода получения характеризуется постоянным составом.*

Как бы, например, ни получали воду — при сгорании водорода ($2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$) или при разложении гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$) — отношение масс атомов водорода и кислорода в реакции равно $\sim 1 : 8$. Соединения, подчиняющиеся закону постоянства состава, называют *дальтонидами*, или *стехиометрическими*.

В начале XX в. Н.С. Курнаков в процессе изучения сплавов металлов открыл *соединения переменного состава (бертоллиды)*. В бертоллидных соединениях на единицу массы данного элемента может приходиться различная масса другого элемента. Например, в $\text{TiO}_{1,9-2,0}$ на единицу массы титана приходится от 0,63 до 0,67 единицы массы кислорода. Состав бертоллидов зависит от способа получения.

Закон кратных отношений был сформулирован английским физиком и химиком Дж. Дальтоном (1803):

- *если два элемента образуют между собой несколько молекулярных соединений, то масса одного из элементов, приходящаяся на одну и ту же массу другого, относятся между собой как небольшие целые числа.*

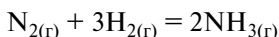
Этот закон подтвердил атомистические представления о структуре материи: раз элементы соединяются в кратных отношениях, следовательно, химические соединения различаются на целые атомы. Последние представляют собой наименьшее количество элемента, вступающего в соединение. Например, на 1 г азота в его оксидах N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 и N_2O_5 при-

ходится 0,57; 1,14; 1,71; 2,28 и 2,85 г кислорода, что соответствует отношению 1 : 2 : 3 : 4 : 5. Однако в случае соединений переменного состава (см. диоксид титана) закон кратных отношений неприменим.

Закон простых объемных отношений был открыт Ж. Гей-Люссаком. Он формулируется следующим образом:

- *при равных условиях объемы вступающих в реакцию газов относятся друг к другу и к объемам образующихся газообразных продуктов как небольшие целые числа.*

Так, например, в реакции образования аммиака из простых веществ



отношение объемов азота (N), водорода (H) и аммиака (NH₃) составляет 1 : 3 : 2.

Закон Авогадро. Объяснение этим законам вытекает из закона А. Авогадро — итальянского физика и химика (1811):

- *в равных объемах любых газов, взятых при одинаковых температуре и давлении, содержится одинаковое число молекул.*

Авогадро ввел представление о молекуле как наименьшей частице вещества, обладающей всеми его свойствами. Молекулы разных веществ содержат различное число атомов.

Атомные и молекулярные массы. Моль. Закон Авогадро позволяет рассчитывать молекулярные массы газообразных веществ, равные сумме соответствующих атомных масс.

Основой современной шкалы относительных атомных масс является *атомная единица массы* (а.е.м.), которая равна $1/12$ части массы атома устойчивого изотопа углерода ^{12}C . Таким образом, относительной атомной массой элемента (или просто атомной массой) называют массу его атома, выраженную в а.е.м. Аналогичным будет определение и относительной молекулярной массы (или молекулярной массы) вещества.

В химии нередко приходится сравнивать количества веществ. Согласно Международной системе единиц (СИ), за единицу измерения количества вещества принят моль:

- *моль — количество вещества, содержащее столько молекул, атомов, ионов или других структурных единиц, сколько содержится атомов в 0,012 кг изотопа углерода ^{12}C .*

Число структурных единиц, содержащихся в одном моле вещества, постоянно. Оно равно $6,02 \cdot 10^{23}$ и называется *постоянной Авогадро*. Количества веществ всегда одинаковы,

если они содержат одинаковое число частиц. Так, в 17 г аммиака содержится столько молекул, сколько атомов в 40 г кальция. Поэтому 17 г аммиака и 40 г кальция — одинаковые количества вещества.

Массу одного моля данного вещества называют его *молярной массой*. Ее выражают в г/моль или в кг/моль (СИ) и обозначают символом M . Эта производная величина связывает массу и количество вещества: $M = m/n$, где m — масса вещества, г; n — количество вещества, моль. Очевидно, что молярная масса, выраженная в г/моль, численно равна его относительной молекулярной (атомной) массе, выраженной в а.е.м. Например, относительные атомные и молекулярные массы N, Ca, Cl_2 и NH_3 соответственно равны 14, 40, 71 и 17, а их молярные массы составят 14, 40, 71 и 17 г/моль.

Масса и количество вещества являются разными физическими величинами. Так, масса любого вещества есть сумма масс составляющих его частиц и выражается в г, кг. Количество же вещества выражается в молях. Моль как единица массы не имеет; ею обладает определенное количество молей вещества, например 1 моль. На самом деле относительная атомная масса кислорода O равна 15,9994, а относительная молекулярная масса O_2 — 31,9988. Количество вещества, определенное числом структурных единиц, в обоих случаях одинаковое — 1 моль. Однако молярная масса атомарного кислорода равна 15,9994 г/моль, а молярная масса молекулярного кислорода — 31,9988 г/моль.

Из закона Авогадро вытекают **два следствия**:

1. *При одинаковых условиях один моль любого газа занимает один и тот же объем.*

При нормальных условиях (273,15 К и 101,325 кПа) этот объем, называемый *молярным*, равен 22,4 л. Так, молярный объем кислорода V_m равен 22,4 л/моль, или 22,4 м³/кмоль.

2. *Молярная масса (M_1) равна его плотности по отношению к другому газу, умноженной на молярную массу второго газа:*

$$M_2 : M_1 = D M_1,$$

где D — относительная плотность первого газа по второму, равная отношению массы данного газа к массе другого газа, взятого в том же объеме, при той же температуре и том же давлении.

Часто молярные массы газов рассчитывают исходя из относительных плотностей газов по водороду ($M_{\text{H}_2} = 2,0158$ г/моль)

и воздуху (средняя молярная масса воздуха равна 29 г/моль). Формулы для расчета соответственно: $M_1 = 2D$ и $M_1 = 29D_{\text{возд}}$.

Практические расчеты молярных масс газов упрощаются при использовании уравнения состояния идеального газа Клапейрона — Менделеева $pV = mRT/M$, где p — давление газа, Па; V — его объем, м³; m — масса газа, г; M — его молярная масса, г/моль; T — абсолютная температура, К; R — молярная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль · К).

Закон эквивалентов. Из закона постоянства состава вытекает, что взаимодействие элементов друг с другом совершается в строго определенных (эквивалентных) соотношениях. Поэтому понятие эквивалента утвердилось в химии как одно из основных ее понятий.

По рекомендации **IUPAC**, понятие «эквивалент» определяется следующим образом: **эквивалент** — это реальная или условная частица вещества, которая в данной обменной реакции может присоединять, высвобождать или может быть каким-либо другим образом эквивалентна (равноценна) одному иону водорода или в данной окислительно-восстановительной реакции — одному электрону.

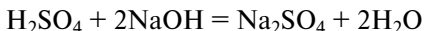
Эквиваленты веществ обозначают в виде обычных химических формул, перед которыми ставится число в виде простой дроби, называемое **фактором эквивалентности**, например HCl , $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, $\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4$, $\frac{1}{2}\text{SO}_2$. Если перед формулой стоит фактор эквивалентности, равный единице (он на письме опускается), то речь идет о реальной частице; если же фактор эквивалентности дробный, то частица условная. В вышеприведенных примерах HCl — реальная частица (молекула хлороводорода), все же остальные частицы — условные, поскольку «половина молекулы воды» ($\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), так же как и другие эквиваленты с дробными факторами эквивалентности, просто не существует.

Фактор эквивалентности $f_{\text{экв}}(\text{В})$ вещества показывает, какую долю реальной частицы В представляет собой эквивалент вещества.

Величину, обратную фактору эквивалентности, называют **эквивалентным числом** (или числом эквивалентности) и обозначают буквой z . В приведенных примерах $z(\text{H}_2\text{O}) = 2$, $z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3$, $z(\text{SO}_2) = 2$.

При использовании понятия «эквивалент» в стехиометрических расчетах необходимо правильно определять факторы эквивалентности и эквивалентные числа веществ. Это

делается на основании уравнений реакций. Пусть дана реакция нейтрализации



и нужно определить факторы эквивалентности (эквивалентные числа) всех веществ, участвующих в этой реакции. Это можно сделать на основании следующих простых рассуждений:

- **H₂SO₄**: в этой реальной молекуле содержится два иона водорода, а один ион водорода должен содержаться в $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$. Отсюда $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, $z(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2$.
- **H₂O**: как показывает уравнение реакции, две формульные единицы воды образуются исходя из двух ионов водорода серной кислоты, а из одного иона водорода должна образоваться одна формульная единица H₂O, т. е. $f_{\text{экв}}(\text{H}_2\text{O}) = 1$, $z(\text{H}_2\text{O}) = 1$.

Аналогичным образом можно установить, что $f_{\text{экв}}(\text{NaOH}) = 1$, $z(\text{NaOH}) = 1$; $f_{\text{экв}}(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{1}{2}$, $z(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 2$.

Исходя из анализа рассматриваемого уравнения, можно сформулировать следующее важное правило: *частицам с одинаковыми стехиометрическими коэффициентами в уравнении реакции соответствуют одинаковые факторы эквивалентности и эквивалентные числа.*

Эквивалентное число, как и фактор эквивалентности, для одного и того же вещества часто может принимать различные значения в зависимости от характера реакции, в которой участвует вещество. Так, нейтрализация ортофосфорной кислоты может протекать различно в зависимости от соотношения количеств кислоты и щелочи:



Реакцию (а) можно назвать реакцией полного обмена, так как в ней все катионы водорода в кислоте замещены катионами Na⁺, в результате чего образовалась *средняя соль* — ортофосфат натрия. Здесь эквивалентное число кислоты $z(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3$. В реакциях (б) и (в) происходит неполное (частичное) замещение H⁺ на Na⁺ и образуются *кислые соли* — гидроортофосфат

натрия Na_2HPO_4 и дигидроортофосфат натрия NaH_2PO_4 , а эквивалентные числа ортофосфорной кислоты соответственно равны двум и единице. Отсюда можно сформулировать правило: *эквивалентное число многоосновной кислоты равно числу замещенных катионов водорода, т. е. основности кислоты в этой реакции.*

Для упрощения процедуры определения эквивалентных чисел различных соединений сформулируем правила, позволяющие быстро определять эквивалентные числа, а следовательно, и факторы эквивалентности различных частиц.

Эквивалентное число иона равно абсолютному значению заряда этого иона, например: $z(\text{Na}^+) = 1$; $z(\text{Ca}^{2+}) = 2$; $z(\text{PO}_4^{3-}) = 3$; $z(\text{HPO}_4^{2-}) = 2$ и т. д.

Эквивалентное число нейтральной формульной единицы, образованной парой разноименно заряженных ионов, в реакциях обмена равно наименьшему общему кратному эквивалентных чисел этих ионов, например:



Из последнего примера следует, что эквивалентное число ионных соединений, составленных из однозарядных ионов, равно единице (HCl , NaOH , HNO_3 и т. д.).

В окислительно-восстановительных реакциях, происходящих с изменением степеней окисления элементов, нас прежде всего интересуют эквивалентные числа окислителя и восстановителя. Они определяются в соответствии с правилом: *эквивалентное число окислителя в окислительно-восстановительной реакции равно числу электронов, присоединяемых одной формульной единицей окислителя, а эквивалентное число восстановителя равно числу электронов, отданных одной формульной единицей восстановителя.*

Из физических величин, непосредственно связанных с понятием «эквивалент», отметим следующие: *молярная масса вещества эквивалента* $M_3(B)$ (или сокращенно *эквивалентная масса вещества*) — это его молярная масса, поделенная на эквивалентное число: $M_3(B) = M_B/z_B$.

Так, если в какой-то реакции $z(\text{H}_2\text{O}) = 2$, то эквивалентная масса воды

$$M_{\text{э}}(\text{H}_2\text{O}) = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{2} = 9 \text{ г / моль.}$$

Аналогично, если $z(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = 6$, то

$$M_{\text{э}}(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2) = \frac{M(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2)}{z(\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2)} = \frac{262}{6} = 44 \text{ г / моль.}$$

Заметим, что эквивалентная масса вещества и его молярная масса выражаются в одних и тех же единицах (г/моль). Следует учитывать, что эквивалентная масса вещества зависит от его эквивалентного числа, тогда как молярная масса вещества есть величина постоянная, рассчитываемая по химической формуле. То же самое относится и к молярному объему эквивалента вещества в газообразном состоянии (или сокращенно — к эквивалентному объему газа) — он также равен молярному объему газа V_m (22,4 л/моль), деленному на эквивалентное число вещества V в газообразном состоянии:

$$V_{\text{э}}(B) = \frac{V_m}{z_B}.$$

Другой важной физической величиной является количество вещества эквивалента $n_{\text{э}}(B)$ (или сокращенно — эквивалентное количество).

Количество вещества эквивалента есть отношение массы вещества к его эквивалентной массе $M_{\text{э}}(B)$, а для газов — отношение объема газа V_0 к эквивалентному объему газа.

То есть
$$n_{\text{э}}(B) = \frac{mB}{M_{\text{э}}B};$$

для газов
$$n_{\text{э}}(B) = \frac{V_0 B}{V_{\text{э}} B}.$$

Поскольку $M_{\text{э}}(B) = M_B / z_B$, а $V_{\text{э}}(B) = V_m / z_B$, эти же формулы можно представить следующим образом:

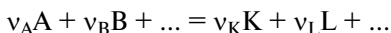
$$n_{\text{э}}(B) = \frac{z_B m B}{M_B},$$

$$n_3(B) = \frac{zBV_0B}{V_m}.$$

Теперь можно сформулировать **закон эквивалентов**:

- *эквивалентные количества всех веществ, участвующих в реакции (как реагентов, так и продуктов реакции), одинаковы.*

Так, для обобщенной реакции



закон эквивалентов записывается следующим образом:

$$n_3(A) = n_3(B) = \dots n_3(K) = n_3(L).$$

Одним из важных преимуществ закона эквивалентов является то, что на его основе можно выполнять стехиометрические расчеты, не прибегая к составлению уравнений реакций. Кроме того, этот закон дает возможность делать такие расчеты, которые не могут быть выполнены по уравнениям реакций.

Таким образом, закон эквивалентов расширяет возможности стехиометрических расчетов и, наряду с традиционными, дает возможность выполнять и целый ряд других расчетов.

2.2. Классификация и номенклатура неорганических соединений

2.2.1. Химические элементы

Химическая классификация основана на понятии химического элемента.

Химический элемент — это разновидность атомов, имеющих одинаковый положительный заряд атомного ядра и одинаковую структуру электронной оболочки атома.

Химический элемент — понятие абстрактное в отличие от понятия «простое вещество», которое представляет собой форму существования химического элемента в природе. Часто эти два термина отождествляют, что недопустимо. Например, символом Fe (железо) обозначают, с одной стороны, совокупность атомов с положительным зарядом ядра в 26 относительных единиц и имеющих однотипное распределение электронов в электронной оболочке. С другой стороны, тем же символом обозначают конкретное простое вещество с тем же названием, состоящее из таких же атомов, имеющее вполне определенную совокупность физико-химических свойств —

это хорошо известный нам металл серебристо-белого цвета, хорошо проводящий электрический ток и т. д.

Из известных в настоящее время 118 химических элементов только 89 обнаружены в природе. Остальные получены искусственным путем в результате ядерных реакций.

2.2.2. Простые и сложные вещества

Вся совокупность химических веществ, прежде всего, делится на *вещества простые и сложные*.

Простое вещество образуется сочетанием атомов одного и того же элемента и является формой существования элемента в свободном состоянии.

Один и тот же элемент может образовать несколько простых веществ. Явление образования одним и тем же элементом двух или нескольких простых веществ называется **аллотропией**, а каждое из этих простых веществ — аллотропным видоизменением, или модификацией. Существование аллотропных видоизменений обусловлено образованием молекул с различным числом атомов (кислород O_2 и озон O_3 и т. п.) или образованием кристаллов с различной кристаллической решеткой (сера ромбоэдрическая, моноклиническая, пластическая и т. п.). Простых веществ сравнительно немного; в настоящее время известно 118 химических элементов, образующих около 400 простых веществ.

По своему химическому характеру простые вещества подразделяются на *металлы, неметаллы и полуметаллы* (амфилены).

Металлы — это твердые кристаллические вещества, обладающие характерным металлическим блеском, ковкостью, пластичностью, высокими тепло- и электропроводностью.

С химической точки зрения, металлы характеризуются тем, что атомы в их кристаллах связаны особой металлической связью, а валентные электроны обладают большой подвижностью. Для металлов характерна тенденция к образованию простых положительно заряженных ионов (катионов), поэтому металлы являются *катионогенами*. Относительно легко отдавая свои валентные электроны, металлы являются *восстановителями*.

Подавляющее большинство простых веществ являются металлами. Условная граница между металлами и неметаллами в периодической системе проходит по прямой, соединяющей

элементы № 5 (бор) и № 85 (астат). Слева и книзу от этой прямой расположены металлы, а справа и кверху — неметаллы. Принципиально важно подчеркнуть, что деление простых веществ на металлы и неметаллы весьма условно и четкой границы между ними не существует. Те простые вещества, которые находятся на указанной линии или расположены в непосредственной близости от неё, сочетают в себе как свойства металлов, так и неметаллов и носят название *полуметаллов*.

Свойства **неметаллов** резко отличаются от свойств металлов. По агрегатному состоянию в обычных условиях они представляют собой либо газы (азот, кислород, фтор, хлор и благородные газы, образующие XVIII группу), либо твердые кристаллические вещества (фосфор, сера), а бром существует в жидком состоянии. Все неметаллы не проводят электрический ток, т. е. являются *диэлектриками*, что отличает их от металлов — *электрических проводников*. С химической точки зрения, неметаллы являются *анионогенами*, т. е. обладают способностью либо захватывать избыточные электроны на свой внешний электронный слой, образуя простые отрицательно заряженные ионы (анионы), либо входят в состав сложных анионов, например, F^- , S^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} и другие.

Все **полуметаллы** — твердые кристаллические вещества, внешне похожие на металлы (например, своим металлическим блеском), но, подобно твердым неметаллам, отличаются хрупкостью. По своим электрофизическим свойствам полуметаллы представляют собой полупроводники, а их теплопроводность занимает промежуточное положение между теплопроводностью металлов и неметаллов. Химический характер полуметаллов также сочетает в себе как свойства металлов, так и неметаллов. Так, они могут выступать и как *катионогены* (Sb^{3+} , Po^{4+}), и как анионогены (Se^{2+} , BO_3^{3-} , AsO_4^{3-} и др.).

Значительно разнообразнее **сложные вещества**. Возможности комбинирования элементов и их количеств в молекулах сложных соединений чрезвычайно велики, а каждое видоизменение в качественном или количественном составе молекул влечет за собой изменение свойств вещества, т. е. образование нового вещества. Поэтому в настоящее время известно огромное количество сложных веществ как природных, так и искусственных.

Все сложные вещества разделяют на две большие группы: *неорганические* (их около 300 тысяч) и *органические* соединения

(последних известно гораздо больше). **Неорганические соединения** по важнейшим химическим свойствам подразделяют на пять основных классов: оксиды, гидроксиды, кислоты, амфотерные гидроксиды и соли (рис. 2.1).

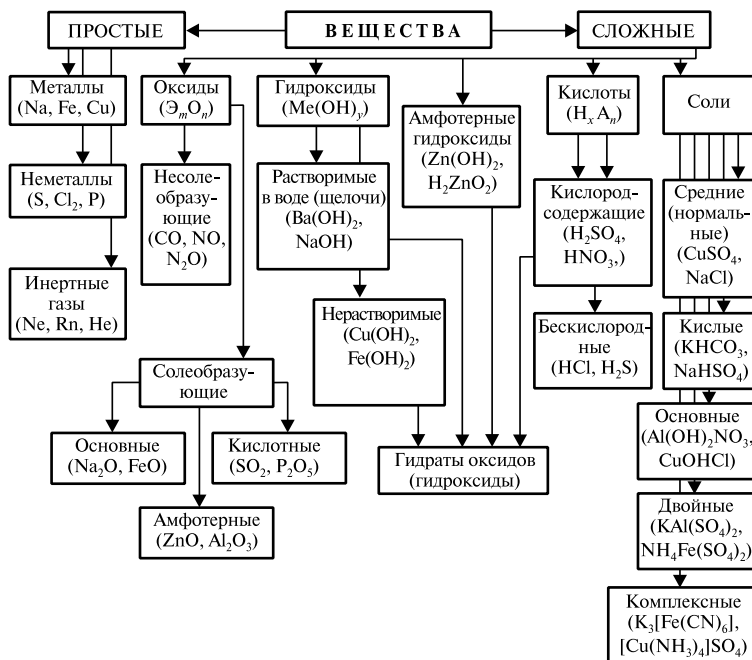


Рис. 2.1. Важнейшие классы неорганических соединений

Связь между классами неорганических соединений, которая основана на получении веществ одного класса из веществ другого класса, называется *генетической* (рис. 2.2).

2.2.3. Бинарные соединения

Бинарными называются соединения, образованные атомами двух различных элементов.

К таковым относятся, например, H₂O, H₂S, CaH₂, CH₄ и другие. В большинстве случаев они образуются при непосредственном взаимодействии простых веществ:

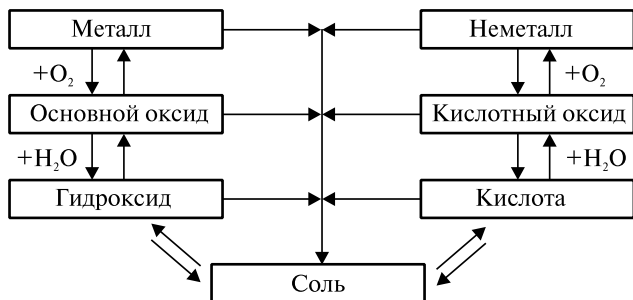
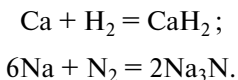


Рис. 2.2. Генетическая связь между классами неорганических соединений

В формулах бинарных соединений на первом месте всегда стоит элемент, имеющий меньшую электроотрицательность, а на втором — элемент с большей электроотрицательностью. **Названия** бинарных соединений образуются из латинского названия электроотрицательного элемента с окончанием **-ид** в именительном падеже и русского названия электроположительного элемента в родительном падеже. Число электроположительных и электроотрицательных атомов указывается в названии греческими числительными, например:

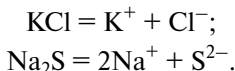
- NF_3 — трифторид азота;
- NaN_3 — тринитрид натрия;
- CaC_2 — дикарбид (ацетиленид) кальция;
- CH_4 — тетрагидрид углерода (метан);
- HCl — хлорид водорода (хлороводород);
- H_2O — оксид диводорода (вода).

Среди бинарных соединений имеется ряд газообразных водородных соединений, водные растворы которых обладают свойствами кислот и потому называются *бескислородными кислотами*:

- HF — фтороводородная (плавиковая) кислота;
- HCl — хлороводородная (соляная) кислота;

- HBr — бромоводородная кислота;
- HI — иодоводородная кислота;
- H_2S — сероводородная кислота.

Продукты замещения водорода в перечисленных соединениях атомами металлов являются солями этих кислот. В водном растворе они диссоциируют на реально существующие катионы и анионы:



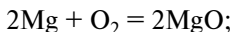
Особую (и весьма многочисленную) группу бинарных соединений образуют **оксиды** — соединения элементов с кислородом: CaO , P_2O_5 , CrO_3 и другие.

Номенклатура оксидов подчиняется правилам, изложенным выше для бинарных соединений, кроме того, названия оксидов могут быть составлены из слова «оксид» и русского названия элемента в родительном падеже с указанием в скобках римской цифрой валентности элемента, если последний может проявлять различные степени окисления:

- N_2O_5 — оксид азота (V); пентоксид диазота;
- CrO_3 — оксид хрома (VI); триоксид хрома;
- CaO — оксид кальция;
- Li_2O — оксид лития.

Получение оксидов. Оксиды обычно получают двумя путями:

а) *непосредственным соединением элемента с кислородом (сжиганием)*:

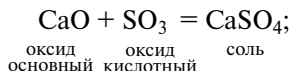


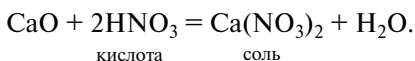
б) *термическим разложением сложных соединений*:



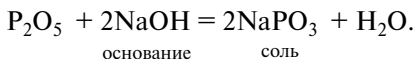
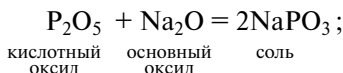
Свойства оксидов. По своим химическим свойствам оксиды классифицируют на *основные, кислотные и амфотерные*.

Основные оксиды образуют металлы с низкими степенями окисления (+1, +2). Они способны взаимодействовать с кислотными оксидами и кислотами, при этом образуются соли:

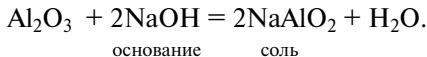
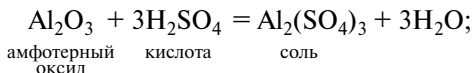




Кислотные оксиды образуют неметаллы и некоторые металлы в высоких степенях окисления. Важнейшее свойство кислотных оксидов состоит в том, что они взаимодействуют с веществами основного характера — основными оксидами и основаниями:



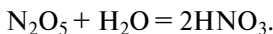
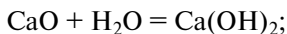
Амфотерные оксиды способны проявлять как кислотные, так и основные свойства. В этом заключается их двойственный химический характер:



2.2.4. Гидроксиды

Гидроксиды — это сложные вещества, представляющие собой продукты присоединения воды к соответствующим оксидам.

Реальное присоединение воды — это тот случай, когда оксид химически взаимодействует с водой:



В то же время далеко не все оксиды непосредственно взаимодействуют с водой. В таком случае гидроксид получают косвенным путём, а формулу его можно образовать, мысленно присоединив одну или несколько молекул воды к соответствующему оксиду.

По химическому характеру гидроксиды, как и оксиды, подразделяются на *кислотные (кислоты)*, *основные (основания)* и *амфотерные*.

Кислоты — это сложные вещества, содержащие атомы водорода, способные замещаться атомами металла.

При написании формул кислородных кислот на первое место ставят водород, на второе — кислотообразующий элемент, а на третье — кислород. Общая формула кислот H_xEO_y . Формальный электрический заряд (степень окисления) водорода в кислотах равен +1, следовательно, в кислоте H_xEO_y группировка EO_y , называемая *кислотным остатком* (или анионом данной кислоты), имеет отрицательный электрический заряд x , т. е. EO_y^{x-} , например: H_2SO_4 (кислотный остаток SO_4^{2-}); H_3PO_4 (кислотный остаток PO_4^{3-}) и т. д. Если в формуле кислоты содержится более двух атомов водорода, то она может существовать в двух формах: *орто*-форма и *мета*-форма. Мета-форма кислоты может быть получена из ее орто-формы путем отщепления (мысленно или реально) молекулы воды:

- H_3PO_4 — **орто**фосфорная кислота;
- HPO_3 — **мета**фосфорная кислота;
- H_4SiO_4 — **орто**кремниевая кислота;
- H_2SiO_3 — **мета**кремниевая кислота.

При полной дегидратации кислоты образуется соответствующий ей кислотный оксид:



Названия некоторых кислот и их кислотных остатков приведены в табл. 2.1. Названия кислотных остатков используются и при составлении названий солей.

Таблица 2.1

Названия кислот и кислотных остатков

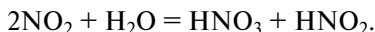
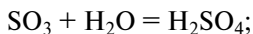
Кислота		Кислотный остаток	
Формула	Название	Формула	Название
1	2	3	4
$HAsO_2$	метамышьяковистая	AsO_2^-	метаарсенит
H_3AsO_3	ортомышьяковистая	AsO_3^{-3}	ортоарсенит
H_3AsO_4	мышьяковая	AsO_4^{-3}	арсенат
$HBrO$	бромноватистая	BrO^-	гипобромит
$HBrO_3$	бромноватая	BrO_3^-	бромат
H_2CO_3	угольная	CO_3^{2-}	карбонат

Окончание табл. 2.1

Кислота		Кислотный остаток	
Формула	Название	Формула	Название
1	2	3	4
HClO	хлорноватистая	ClO ⁻	гипохлорит
HClO ₂	хлористая	ClO ₂ ⁻	хлорит
HClO ₃	хлорноватая	ClO ₃ ⁻	хлорат
HClO ₄	хлорная	ClO ₄ ⁻	перхлорат
H ₂ CrO ₄	хромовая	CrO ₄ ²⁻	хромат
H ₂ Cr ₂ O ₇	дихромовая	Cr ₂ O ₇ ²⁻	дихромат
HIO ₃	иодноватая	IO ₃ ⁻	иодат
HIO ₄	метаиодная	IO ₄ ⁻	метапериодат
HMnO ₄	марганцовая	MnO ₄ ⁻	перманганат
HNO ₂	азотистая	NO ₂ ⁻	нитрит
HNO ₃	азотная	NO ₃ ⁻	нитрат
HPO ₃	метафосфорная	PO ₃ ⁻	метафосфат
H ₃ PO ₄	ортофосфорная	PO ₄ ³⁻	ортофосфат
H ₂ SO ₃	сернистая	SO ₃ ²⁻	сульфит
H ₂ SO ₄	серная	SO ₄ ²⁻	сульфат
H ₂ SeO ₃	селенистая	SeO ₃ ²⁻	селенит
H ₂ SeO ₄	селеновая	SeO ₄ ²⁻	селенат
H ₂ SiO ₃	метакремниевая	SiO ₃ ²⁻	метасиликат
H ₄ SiO ₄	ортокремниевая	SiO ₄ ⁴⁻	ортосиликат

Получение кислот. Существует много методов получения кислот. Важнейшие из них:

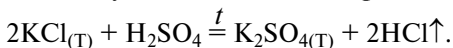
1. *Растворение кислотного оксида в воде:*



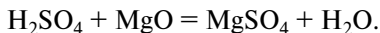
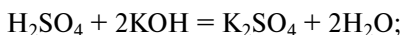
2. *Растворение некоторых газообразных веществ в воде.*
Например, при растворении в воде хлористого водорода

образуется хлороводородная кислота, при растворении сероводорода — сероводородная кислота.

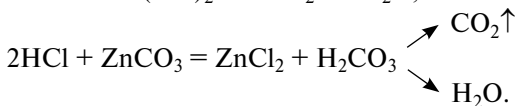
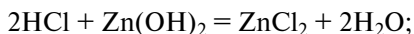
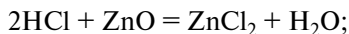
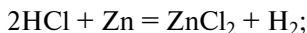
3. *Действие концентрированной серной кислоты на соли исходной кислоты.* Таким образом легко получать, например, все более или менее летучие кислоты, так как их легко отделить нагреванием от избытка исходных или побочно получаемых продуктов. Употребление для этой цели именно H_2SO_4 определяется её малой летучестью и высокой прочностью молекул:



Свойства кислот. Важнейшим химическим свойством кислот является их способность взаимодействовать с соединениями, имеющими основной характер основаниями или основными оксидами. Продуктом этого взаимодействия являются соли, например:



Кислоты взаимодействуют с металлами и их оксидами, с гидроксидами и солями; для них характерны реакции замещения и двойного обмена:



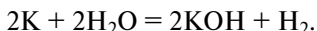
Основания — это соединения, содержащие катионы металла и гидроксид-анионы OH^- .

Общая формула оснований $\text{M}(\text{OH})_n$, где $n = 1$ или 2 (реже 3 или 4), а M^{n+} — катионы металла. **Названия** оснований образуются из слова «гидроксид» и русского названия металла в родительном падеже с указанием в скобках валентности металла, если последний способен проявлять переменные степени окисления, например:

- KOH — гидроксид калия;
- $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — гидроксид железа (II);
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — гидроксид железа (III).

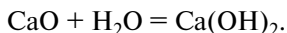
Получение гидроксидов:

1. Гидроксиды наиболее активных металлов (Na, K и т. д.) получают *непосредственным действием металлов на воду*:



Применение этого метода получения оснований ограничено тем, что лишь весьма немногие металлы достаточно активно реагируют с водой.

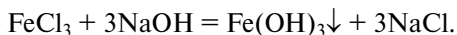
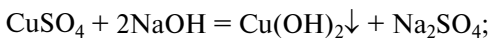
2. Щелочи получают также *растворением основных оксидов в воде*:



Этот метод также ограничен в применении, поскольку им можно получить основания лишь от растворимых в воде оксидов.

3. В технике щелочи получают *электролизом водных растворов солей активных металлов*, но этот метод дает возможность получать только растворимые в воде основания.

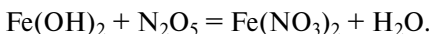
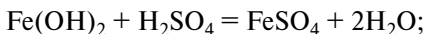
4. Нерастворимые в воде гидроксиды получают действием щелочей на растворы солей соответствующего металла. Например:



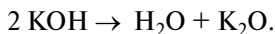
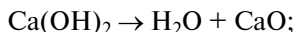
Свойства гидроксидов металлов. Существуют растворимые в воде основания (*щелочи*) и нерастворимые. *Растворимыми* являются основания всех элементов первой группы периодической системы (*щелочных металлов*): LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH и некоторых элементов второй группы (*щелочно-земельных металлов*): Sr(OH)₂, Ba(OH)₂, Ra(OH)₂. Все остальные основания в воде нерастворимы. В водном растворе растворимые основания диссоциируют на катионы металла и гидроксид-анионы:



Важнейшим химическим свойством оснований является их способность взаимодействовать с соединениями, имеющими кислотный характер — кислотами и кислотными оксидами:



При полной дегидратации оснований образуются соответствующие им основные оксиды:



Гидроксиды, соответствующие амфотерным оксидам, называются *амфотерными гидроксидами*.

Они способны проявлять как основные, так и кислотные свойства. Чтобы подчеркнуть двойственный характер амфотерных гидроксидов, их формулы можно записывать двояко — как по типу оснований, так и по типу кислот. Ниже приведены формулы некоторых амфотерных оксидов и соответствующих им гидроксидов.

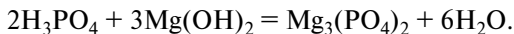
BeO — $\text{Be}(\text{OH})_2$, или H_2BeO_2 ; ZnO — $\text{Zn}(\text{OH})_2$, или H_2ZnO_2 ; SnO — $\text{Sn}(\text{OH})_2$, или H_2SnO_2 ; PbO — $\text{Pb}(\text{OH})_2$, или H_2PbO_2 ; Cr_2O_3 — $\text{Cr}(\text{OH})_3$, или H_3CrO_3 (метаформа — HCrO_2); Al_2O_3 — $\text{Al}(\text{OH})_3$, или H_3AlO_3 (метаформа — HAlO_2).

2.2.5. Соли

Солями называются сложные вещества, состоящие из катионов металла и анионов кислотного остатка.

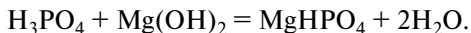
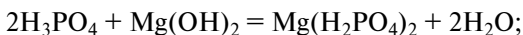
Общая формула солей $\text{Me}_x(\text{ЭO}_y)_n$, где x — заряд аниона, n — заряд катиона.

Соль логично рассматривать как продукт либо замещения водородных ионов кислоты катионами основания, либо замещения гидроксогрупп основания анионами кислоты. Полное замещение приводит к образованию так называемой *средней соли*:



$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ — средняя соль, ортофосфат магния.

Если кислота содержит два и более водородных иона (многоосновная кислота), то возможно частичное замещение ее водородных ионов катионами основания. В этом случае образуются *кислые соли*, содержащие в своем составе оставшиеся незамещенными ионы водорода:

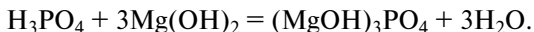


Названия кислых солей образуются путем добавления к названию средней соли слова «**гидро-**» с греческой числовой приставкой, указывающей число незамещенных ионов водорода (если остался незамещенным лишь один ион водорода, то числовая приставка «**моно**», как правило, опускается):

$\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ — дигидроортофосфат магния;

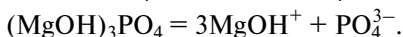
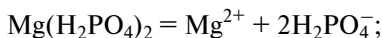
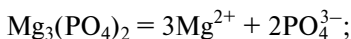
MgHPO_4 — (моно) гидроортофосфат магния.

Если основание содержит две или более гидроксогрупп (многокислотные основания), то возможно частичное их замещение анионами кислоты. При этом образуются соли, имеющие в своем составе незамещенные гидроксогруппы и называемые *основными солями*:



Названия основных солей содержат слово «**гидроксо-**», стоящее перед названием катиона соли, с указанием греческой числовой приставкой числа незамещенных гидроксогрупп: $(\text{MgOH})_3\text{PO}_4$ — ортофосфат гидроксомагния; $[\text{Al}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4$ — сульфат дигидроксоалюминия.

При электролитической диссоциации в водном растворе незамещенные ионы водорода кислой соли отщепляются вместе с анионом соли, а незамещенные гидроксогруппы основной соли — вместе с катионом:



Существуют также *двойные соли*, содержащие два или более катионов металла при одном и том же анионе.

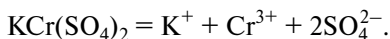
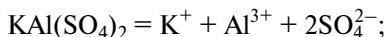
Название двойной соли образуется из названия аниона в именительном падеже и названий катионов, для которых в скобках указывается степень окисления (для элементов, проявляющих переменную степень окисления), причем между названиями катионов ставится дефис. Примеры:

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат калия-алюминия;

$\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ — сульфат калия-хрома (III);

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ — карбонат кальция-магния.

При растворении в воде двойные соли диссоциируют на ионы:



Смешанными называют соли, содержащие два или несколько анионов при одном катионе.

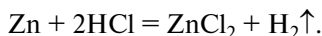
Смешанные соли — довольно редкий тип соединений. Их **названия** образуются из названий анионов, разделяемых дефисом, и русского названия катиона в родительном падеже. Примеры:

$\text{Na}_2(\text{IO}_3)(\text{NO}_3)$ — нитрат-метаиодат натрия;

$\text{Ca}(\text{Cl})(\text{ClO})$ — гипохлорит-хлорид кальция.

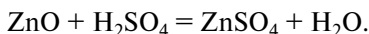
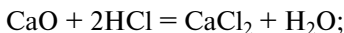
Получение солей. Способов получения солей очень много. Наиболее характерными из них являются:

1. *Действие кислот на металлы:*

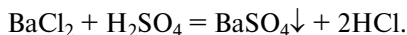
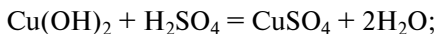


Этим методом часто пользуются для получения водорода в лабораторных условиях, параллельно с получением соли.

2. *Действие кислот на основные и амфотерные оксиды:*

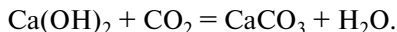


3. *Действие кислот на гидроксиды и соли:*

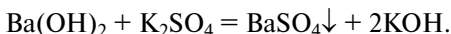


Во всех этих способах были использованы кислоты и содержащие металл соединения различного состава. Соли можно получать и другими методами, например реакциями солей и оксидов со щелочами.

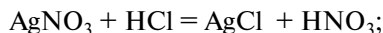
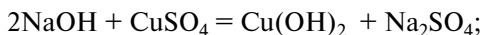
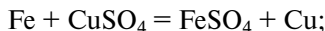
4. *Взаимодействие гидроксидов с кислотными оксидами:*



5. *Взаимодействие гидроксидов с солями:*

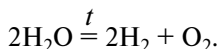


Свойства солей. Соли взаимодействуют с металлами, гидроксидами, кислотами, другими солями:



2.3. Классификация химических реакций

Исходные вещества, которые вступают в химическую реакцию, называются **реагентами**, а новые вещества, образующие в результате химической реакции, называются **продуктами реакции**. Например, вода при высокой температуре t превращается в водород и кислород:



Основными, наиболее характерными признаками химической реакции являются следующие внешние изменения реакционной смеси: выделение газа, образование осадка, изменение окраски, выделение или поглощение теплоты.

Наиболее общим признаком химической реакции является изменение количества исходного вещества (или продукта реакции) по сравнению с количествами соответствующих веществ.

Химических реакций очень много. Для того чтобы легче было их изучать, химические реакции классифицируют по определенным признакам. Существует несколько видов классификации химических реакций в зависимости от признака, положенного в основу классификации (табл. 2.2).

Таблица 2.2

Классификация химических реакций

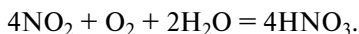
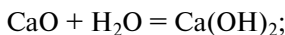
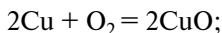
№ п/п	Признаки, положенные в основу классификации	Типы (группы) реакций
1	2	3
1	Число и состав исходных веществ и продуктов реакции	Реакции соединения. Реакции разложения. Реакции замещения. Реакции обмена

Окончание табл. 2.2

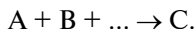
№ п/п	Признаки, положенные в основу классификации	Типы (группы) реакций
1	2	3
2	Обратимость	Необратимые реакции. Обратимые реакции
3	Тепловой эффект	Экзотермические реакции. Эндотермические реакции
4	Изменение степеней окисления элементов в молекулах реагирующих веществ	Реакции без изменения степеней окисления. Реакции с изменением степеней окисления (окислительно-восстановительные)

Классификация по признаку изменения числа и состава исходных веществ и продуктов реакции. Химические реакции по данному признаку делятся на следующие типы: соединения, разложения, замещения и обмена.

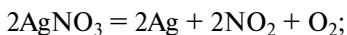
1. **Реакции соединения** — это реакции, в результате которых из двух или нескольких веществ образуется одно новое вещество. Например:



Общая схема реакций соединения



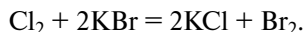
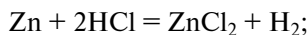
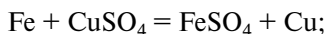
2. **Реакции разложения** — это реакции, в результате которых из одного вещества образуется несколько новых веществ. Например:



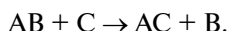
Общая схема реакций разложения



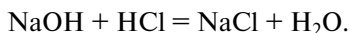
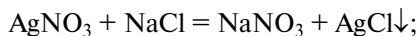
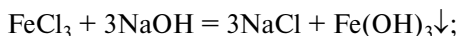
3. **Реакции замещения** — это реакции между простыми и сложными веществами, при протекании которых атомы простого вещества замещают атомы одного из элементов в молекуле сложного вещества. В результате реакции замещения образуется новое простое и новое сложное вещество. Например:



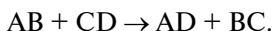
Общая схема реакций замещения



4. **Реакции обмена** — это реакции между двумя сложными веществами, при протекании которых их молекулы обмениваются своими составными частями. В результате реакций обмена образуются два новых сложных вещества. Например:

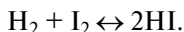
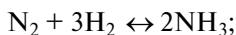
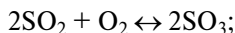


Общая схема реакций обмена

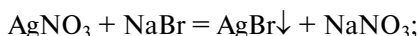
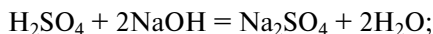


Классификация по признаку обратимости. Химические реакции по признаку обратимости делятся на обратимые и необратимые:

1. *Обратимые реакции:*



2. *Необратимые реакции:*



Большинство химических реакций являются обратимыми.

Классификация по тепловому эффекту. По тепловому эффекту ΔH химические реакции делятся на экзотермические (тепло выделяется) и эндотермические (тепло поглощается):

1. *Экзотермические реакции* ($\Delta H < 0$):



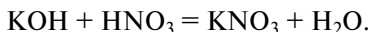
2. *Эндотермические реакции* ($\Delta H > 0$):



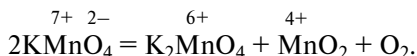
Экзотермическими являются многие реакции соединения, эндотермическими — многие реакции разложения.

Классификация по признаку изменения степеней окисления элементов реагирующих веществ. Химические реакции по признаку изменения степеней окисления элементов в молекулах реагирующих веществ делятся на две группы:

1. *Реакции, которые протекают без изменения степеней окисления:*



2. *Реакции, которые протекают с изменением степеней окисления (окислительно-восстановительные):*



Реакции соединения с участием простых веществ, а также реакции замещения являются **окислительно-восстановительными**.

Реакции разложения, соединения сложных веществ могут происходить как без изменения степеней окисления элементов, так и с изменением степеней окисления.

Реакции обмена всегда происходят без изменения степеней окисления. Наиболее полная классификация приведена в табл. 2.3.

Классификация химических реакций имеет большое значение в химии. Она помогает обобщать, систематизировать знания о реакциях и устанавливать закономерности их протекания.

Таблица 2.3

Типы химических реакций

Реакция	Общая схема	Примеры реакций, протекающих без изменения степени окисления элементов	Примеры окислительно-восстановительных реакций
1	2	3	4
Соединения	$A + B = AB$	$CaO + CO_2 = CaCO_3$ $C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br$	$2H_2 + O_2 = 2H_2O$ $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$
Разложения	$AB = A + B$	$CaCO_3 = CaO + CO_2$ $C_2H_5Br = C_2H_4 + HBr$	$2H_2O = 2H_2 + O_2$ $Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$
Замещения	$AB + C = AC + B$	—	$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$; $Cu + 4HNO_3 = 2NO_2 + Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$
Обмена (обменное разложение)	$AB + CD = AD + CB$	$CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$ $BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HCl$	—

Вопросы для самоконтроля

1. В XIX веке химическим элементом называли вещество, которое нельзя разложить на составные части химическим путем. В чем неправильность этого определения?

2. Составьте эмпирические формулы соединений следующего состава:

а) 27,27% С, 72,73% О; б) 93,22% Мп, 6,78% С; в) 10,4% С, 27,8% S, 61,8% Cl.

3. При взаимодействии 11,9 г некоторого вещества с 5,5 г хлороводорода было получено 8,8 г соли. Вычислите эквивалентные массы вещества и образовавшейся соли.

4. Одинаков ли эквивалент марганца в соединениях $KMnO_4$ и K_2MnO_4 ?

5. Одинаково ли число молекул в 1 г H_2 и 1 г N_2 ; в 1 моль H_2 и в 1 моль N_2 ; в 1 л H_2 и 1 л O_2 при одинаковых условиях?

6. Смешали равные объемы N_2 и O_2 . Как изменится объем смеси после протекания реакции: а) не изменится; б) увеличится в 2 раза; в) уменьшится в 2 раза? Докажите.

7. Чему равна масса 1 моль атомарного кислорода, молекулярного кислорода, озона? Сколько и каких частиц содержит 1 моль каждого из этих веществ?

8. Масса $0,001 \text{ м}^3$ газа при н.у. равна 0,09 г. Вычислите молярную массу газа и массу одной молекулы газа.

9. Молекула газа содержит 80% углерода и 20% водорода. Плотность его по водороду равна 15. Выведите формулу и укажите, какой газ был взят.

10. Составьте названия с числовыми приставками для следующих веществ: B_4C , C_2I_4 , $PtSb_2$, Hg_2Br_2 , Cl_2O , $As(Cl)O_2$, SiC , Mg_2C_3 , $CrOF_4$.

11. Составьте названия следующих солей: $KBrO$, $Ag_4P_2O_7$, $NaBrO_3$, $Cu(IO_3)_2$, $Fe(ClO_4)_2$, $Ca_2P_2O_7$, KIO_4 , $Fe(HSO_4)_2$, $Cu_2PO_4(OH)$.

12. Составьте формулы следующих соединений: фторид дисеребра, бромид лантана (III), пероксид кальция, арсенат аммония, пербромат калия, феррат калия, гидрокарбонат кальция, гидроортофосфат кальция.

Глава 3

СТРОЕНИЕ АТОМОВ И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

3.1. Периодический закон Д.И. Менделеева

Великий русский ученый Д.И. Менделеев, изучив свойства элементов, расположенных в ряд по возрастанию значений их атомных масс, в 1869 г. установил периодический закон:

- *свойства элементов, а потому и свойства образуемых ими простых и сложных тел стоят в периодической зависимости от величины атомных весов элементов.*

Согласно этому закону, изменение свойств химических элементов по мере возрастания их атомных масс не совершается непрерывно в одном и том же направлении, а имеет периодический характер, т. е. через определенное число элементов (определяемое периодом) свойства предыдущих элементов повторяются в той же последовательности, хотя и с некоторыми качественными и количественными различиями.

Расположив все элементы в ряд, Менделеев присвоил каждому элементу *порядковый*, или *атомный*, *номер*. Последний, как оказалось, имеет более важное значение, нежели атомная масса; это обусловлено тем обстоятельством, что в ряду элементов в трех местах нарушался принцип размещения элементов в порядке возрастания атомных масс. Хотя атомные массы аргона, кобальта и теллура больше соответственно, чем калия, никеля и йода, Менделеев ставит аргон впереди калия,

кобальт впереди никеля и теллур впереди йода. Таким образом, Менделеев, по существу, открыл более фундаментальную, чем атомная масса, величину, характеризующую химические элементы (см. ниже).

Менделеев предложил свой клеточный вариант таблицы, названной им естественной системой элементов. В этом варианте он разбил весь ряд элементов на отдельные отрезки, внутри которых начинается и заканчивается периодическое изменение свойств; эти отрезки в таблице расположены один под другим. Таблица Менделеева подразделяется на восемь вертикальных *групп* и семь горизонтальных *периодов*.

Периоды содержат соответственно 2, 8, 8, 18, 18, 32, 32 элементов. Первые три периода называются *малыми*, остальные — *большими*. Большие периоды подразделяются на ряды, малые же периоды совпадают с соответствующими рядами. В каждой группе элементы больших периодов подразделяются на две подгруппы — *главную* и *побочную*. К главной подгруппе относятся элементы малых периодов. Основанием для помещения элементов в ту или иную подгруппу являлась максимально возможная валентность — ее величине отвечает номер группы. Исключением здесь являются кислород, фтор, неон и элементы побочной подгруппы VIII группы, валентность которых не достигает соответственно шести, семи и восьми, а также элементы побочной подгруппы I группы, валентность которых достигает трех.

Периодический закон блестяще подтвердил один из всеобщих законов развития природы — *закон перехода количества в качество*, показал глубокую естественную связь между элементами, сделал вполне вероятным утверждение, что все атомы построены по одному и тому же общему принципу. Таким образом, открытие периодического закона в определенной степени создало условия для перехода к новому этапу развития науки — познанию внутренней структуры атомов.

3.2. Сложность структуры атомов. Современная формулировка периодического закона

В конце XIX в. наука накопила информацию, опровергающую господствовавшее долгое время мнение о неделимости атомов и невозможности их взаимных превращений. Первым доказательством сложной структуры атома явилось откры-

тие в 1897 г. электрона английскими физиками Таунсендом и Дж. Томсоном.

Согласно современным взглядам, **электрон** — стабильная элементарная частица, характеризующаяся единичным отрицательным элементарным электрическим зарядом (табл. 3.1).

Электроны входят в состав всех атомов, но заряд последних, как известно, равен нулю. Следовательно, в атоме должны находиться и другие частицы, но с положительным зарядом.

В создании современной теории строения атома выдающуюся роль сыграли английский ученый Э. Резерфорд, предложивший так называемую планетарную модель строения атома (1911 г.), и датский физик Н. Бор, выдвинувший первую квантовую теорию строения атома (1913 г.). Согласно Э. Резерфорду, атом состоит из положительно заряженного ядра и вращающихся вокруг него по круговым орбитам электронов.

Положительный заряд ядра нейтрализуется суммарным отрицательным зарядом электронов, что делает атом в целом электронейтральным. В результате быстрого вращения электронов вокруг ядра (1000 км/с и больше) возникает центробежная сила, стремящаяся оторвать его от ядра. Она уравновешивается силой электростатического притяжения электрона к противоположно заряженному ядру. Диаметр ядра (порядка 10^{-15} – 10^{-14} м) в десятки тысяч раз меньше диаметра атома, однако в ядре сосредоточено около 99,97% всей массы последнего.

Уже из опытов Резерфорда следовало, что *заряд ядра численно равен порядковому, или атомному, номеру элемента в периодической системе*. Чуть позже, в 1913 г., это было подтверждено английским ученым Мозли, который установил простую связь между длинами волн определенных линий рентгеновского спектра элемента и его атомным номером, а также Дж. Чедвиком (1920 г.), с большой точностью определившим заряды атомных ядер ряда элементов по рассеянию α -частиц.

Тем самым был установлен физический смысл понятия «атомный номер элемента в периодической системе» как важнейшей константы элемента, выражающей положительный заряд ядра его атомов.

Это открытие дало возможность по-новому обосновать расположение элементов в системе. Одновременно оно объясняло и кажущееся противоречие, имеющееся в системе

Менделеева, — расположение некоторых элементов с большей атомной массой впереди элементов с меньшим ее значением.

Таким образом, основной величиной, от которой зависят свойства элемента и его положение в периодической системе, является заряд ядра. Отсюда следует современная формулировка **Периодического закона Д.И. Менделеева**:

- *свойства химических элементов, а также формы и свойства соединений элементов находятся в периодической зависимости от заряда их ядер.*

3.3. Протонно-нейтронная модель строения ядер атомов

Ядра всех атомов, кроме водорода, состоят из элементарных частиц — протонов и нейтронов. Их природа (как и других элементарных частиц) определяется тремя количественными характеристиками: массой, зарядом и спином (табл. 3.1).

Таблица 3.1

Сведения о некоторых элементарных частицах

Частица	Символ	Масса покоя		Заряд		Спин
		кг	а.е.м.	кулон (Кл)	условный	
1	2	3	4	5	6	7
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$1,602 \cdot 10^{-19}$	+1	$\pm 1/2$
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0	0	$\pm 1/2$
Электрон	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$-1,602 \cdot 10^{-19}$	-1	$\pm 1/2$

Из таблицы 3.1 следует, что масса протона несколько меньше массы нейтрона, но почти в 1 840 раз превышает массу электрона. Поскольку протон и нейтрон имеют большое сходство и способны взаимопревращаться друг в друга, их рассматривают как два различных состояния элементарной ядерной частицы, называемой **нуклоном**. Число протонов в ядре определяет величину положительного заряда ядра, чему соответствует порядковый номер элемента Z в периодической системе. Суммарное число протонов и нейтронов, называемое **массовым числом** A , определяет приблизительную величину массы ядра. Очевидно, что число нейтронов N в ядре может быть найдено по формуле $N = A - Z$.

Если символом X обозначить какой-то элемент, то для определения состава его ядра можно пользоваться количественными характеристиками Z и A , индексы которых условились проставлять слева от символа элемента: A_ZX . Например, ядра атомов водорода, фосфора и урана обозначаются так: ${}^1_1\text{H}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$, ${}^{238}_{92}\text{U}$.

В ядре атома водорода содержится только 1 протон; в ядре атома фосфора — 15 протонов и 16 нейтронов; в ядре атома урана — соответственно 92 и 146. Их ядерный состав можно записать так: $(1p)$, $(15p, 16n)$, $(92p, 146n)$.

В настоящее время появляется все больше фактов, свидетельствующих о сложной структуре протонов и нейтронов (предполагается, что они состоят из так называемых *кварков*, из которых, как из кирпичиков, можно сложить разные элементарные частицы).

3.4. Изотопы и изобары. Уточнение понятия «химический элемент»

Число протонов в ядре, являясь важнейшей его характеристикой, характеризует и природу элементов. Ядра всех атомов данного элемента имеют одно и то же число протонов, т. е. одинаковое значение Z . Например, для ядер атомов кальция $Z=20$, однако содержание нейтронов, а следовательно, массовые числа у них могут различаться: ${}^{40}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 20n$), ${}^{42}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 22n$), ${}^{43}_{20}\text{Ca}$ ($20p, 23n$).

Разновидности элементов, ядра атомов которых содержат одинаковое число протонов, но различное число нейтронов, называются **изотопами**. Изотопы, следовательно, характеризуются одинаковым значением порядкового номера, но различным значением массового числа.

Открытие изотопов и исследование их свойств позволило более точно сформулировать понятие химического элемента.

Химический элемент — вид атомов, обладающих одинаковым зарядом ядра.

В настоящее время известно 118 элементов. В химическом отношении изотопы одного и того же элемента почти тождественны. Химические свойства элементов определяет структура внешних электронных оболочек, а она у изотопов одинаковая.

Изотопы имеют те же названия и символы, что и сами элементы. Исключение составляет водород: *протий* ${}^1_1\text{H}$, *дейтерий* ${}^2_1\text{H}$, или D , и *тритий* ${}^3_1\text{H}$, или T .

Большинство химических элементов в природе состоят из смеси изотопов. У химического элемента одни изотопы могут быть стабильными, а другие претерпевают различные радиоактивные превращения, т. е. характеризуются неустойчивостью ядра. Различают радиоактивные изотопы: природные (около 50) и искусственно приготовленные (свыше 1000).

Атомы с различным числом протонов и нейтронов, но с одинаковым общим числом нуклонов называются **изобарами**: $^{40}_{18}\text{Ar}$ (18p, 22n), $^{40}_{19}\text{K}$ (19p, 21n), $^{40}_{20}\text{Ca}$ (20p, 20n).

Изобары имеют различные химические свойства, поскольку отличаются друг от друга зарядом ядра (а значит, и числом электронов).

Так как γ -излучение, возникающее в результате внутриядерных превращений, характеризуется высокой проникающей способностью, радиоизотопы различных элементов, которые испускают γ -лучи больших энергий (^{60}Co , ^{137}Cs и др.), широко используются в дефектоскопии металлов и сплавов для обнаружения трещин, изломов, раковин и других изъянов, а также с целью измерения плотности грунтов строительных площадок, разведки месторождений руд и пр.

Нерадиоактивные и радиоактивные изотопы одного элемента можно легко различить по радиации, поэтому это их свойство использовано в методе меченых атомов. Суть его состоит в том, что к веществу, содержащему устойчивый изотоп, добавляют незначительное количество такого же вещества с радиоактивным изотопом — меченым атомом. После введения такой смеси в животный или растительный организм оказывается возможным проследить продвижение и накопление (аккумуляцию) данного элемента в организме. Метод меченых атомов или радиоактивных индикаторов позволяет наблюдать за ростом корней растений непосредственно в почве, изучать усвояемость удобрений растениями, кормов — животными, дистанционно (на расстоянии) контролировать влажность зерна.

3.5. Понятие о квантах. Строение атома по Бору

Планетарная модель строения атома, предложенная Резерфордом, противоречила положениям классической электродинамики, согласно которым движущийся электрон должен непрерывно излучать энергию и в конце концов через

весьма непродолжительное время (порядка 10^{-18} с) упасть на ядро, что равносильно уничтожению атома. На самом деле атомы являются исключительно устойчивыми образованиями. Этот факт указывает на то, что законы классической физики неприменимы для описания явлений, происходящих в атомах.

Немецкий ученый Макс Планк, исследуя тепловое излучение нагретых тел, установил, что энергия излучается не непрерывно, а дискретно (прерывисто), т. е. определенными порциями — *квантами*. При этом энергия кванта $E = h\nu$, где ν — частота колебаний, выражаемая в герцах (Гц); h — квант действия или *постоянная Планка*, $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж · с. Наравне со скоростью света и зарядом электрона постоянная Планка относится к числу фундаментальных физических констант.

Согласно квантовому постулату Планка, электрон может находиться в различных состояниях, которым отвечает та или иная энергия (энергетическое состояние). Переход от одного состояния к ближайшему другому сопровождается излучением или поглощением энергии в виде квантов. Следовательно, энергия электронов в атоме изменяется скачками, т. е. дискретно. Поэтому в атоме возможны не любые энергетические состояния электронов, а лишь определенные, «разрешенные» состояния и переход из одного разрешенного состояния в другое совершается скачкообразно, сопровождаясь испусканием или поглощением кванта энергии.

Основные положения своей теории строения атомов датский ученый Нильс Бор (1913) сформулировал в виде постулатов. Эти постулаты накладывают определенные ограничения на разрешенные классической физикой формы движения.

- **Первый постулат:** *электрон в атоме может находиться только в стационарных или квантованных состояниях с дискретными (прерывистыми) значениями энергии; в этих состояниях атом не излучает энергию.*

На основании первого постулата впоследствии была построена модель атома водорода (рис. 3.1).

Как видно из рис. 3.1, все состояния электрона квантованны по r , ν и E и между двумя соседними состояниями не может быть промежуточных. Каждому из дозволённых состояний электрона отвечают энергии E_1, E_2, \dots, E_n , поэтому боровские орбиты можно называть **энергетическими уровнями**.

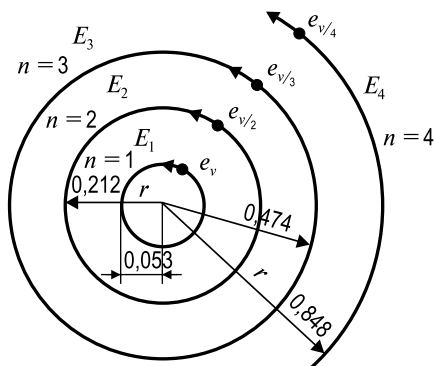


Рис. 3.1. Модель атома по Бору: e , v , r — соответственно заряд, скорость движения и радиус (размеры даны в нм, $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$)

Целое число n называется **главным квантовым числом** и в модели атома Бора означает порядковый номер дозированной орбиты от ядра.

Состояние, отвечающее наименьшему запасу энергии E_1 ($n = 1$, $r = 0,053 \text{ нм}$), называется *основным*, или *нормальным*. Все остальные состояния ($n \geq 2$) называются *возбужденными*. Электрон в нормальном состоянии, располагаясь вблизи ядра, связан с ним наиболее прочно; в возбужденном же состоянии эта связь ослабевает вплоть до отрыва электрона от атома при E_∞ . В нормальном состоянии атом может существовать неограниченное время, в возбужденном — ничтожные доли секунды.

- **Второй постулат** (условие частот): при переходе из более возбужденного в менее возбужденное или нормальное состояние атом излучает энергию в виде светового кванта, характеризующегося определенной частотой колебаний.

Если обозначить энергию электрона на более далекой от ядра орбите E_d , а ближе расположенного — E_6 , то получим соотношение

$$E_d - E_6 = h\nu, \text{ или } \nu = (E_d - E_6) / h.$$

Теория Бора была важным этапом в развитии представлений о строении атома, она указала на невозможность авто-

матического перенесения законов природы, справедливых для больших тел — объектов макромира, на малые объекты микромира (атомы, электроны). Однако остается открытым вопрос, где находится электрон в процессе перехода с одной орбиты на другую. Согласно Эйнштейну, ни один физический процесс не может в своем распространении превысить скорость света. Следовательно, переход электрона на новую орбиту, находящуюся на определенном (пусть и крайне незначительном) расстоянии от исходной, не может осуществиться мгновенно, а требует какого-то времени. В течение этого времени электрон должен находиться где-то между исходной и конечной орбитами. Однако такие промежуточные состояния «запрещены» теорией Бора, так как утверждается возможность пребывания электрона только на стационарных орбитах.

Немецкий физик А. Зоммерфельд и другие ученые указали на возможность движения электрона в атоме не только по круговым, но и по эллиптическим орбитам, по-разному расположенным в пространстве.

3.6. Основные положения квантовой механики электрона

Законы движения объектов макромира принципиально отличаются от таковых для микрообъектов. Если классическая механика позволяет точно определять местоположение макрообъекта (например, планеты относительно Солнца), то квантовой механике присущ вероятностный, статистический характер. Она дает возможность находить вероятность того или иного значения некоторой физической величины. Это связано с тем, что микрочастице, например электрону, свойствен **корпускулярно-волновой дуализм**, т. е. она обладает свойствами и частицы (корпускулы), и волны. Таким образом, в отличие от классической физики, согласно квантовой механике, все объекты микромира являются носителями и корпускулярных, и волновых свойств, причем они не исключают, а дополняют друг друга.

Создание квантовой механики произошло путем обобщения и последующего перенесения представления о корпускулярно-волновой двойственности фотона (кванта поля электромагнитного излучения) на все объекты микромира и прежде всего на электроны.

Уравнение Планка $E = h\nu$ выражает корпускулярные свойства фотона, волновые же его свойства находят выражение в уравнении $\lambda\nu = c$, где λ — длина волны электромагнитного колебания.

Из этих уравнений можно получить соотношение, связывающее корпускулярную характеристику E с его волновой характеристикой λ : $E = hc/\lambda$.

Однако согласно уравнению Эйнштейна $E = mc^2$, фотон с энергией E обладает и определенной массой m . Тогда из двух последних уравнений вытекает, что $mc^2 = hc/\lambda$, откуда $\lambda = h/mc$. Произведение массы тела на его скорость называется **количеством движения** тела, или его **импульсом**. Если обозначить импульс фотона через p , получим $\lambda = h/p$.

В 1924 г. французский ученый Л. де Бройль предположил, что корпускулярно-волновая двойственность присуща и электронам, т. е. для электрона с массой m , вращающегося со скоростью v , можно записать $\lambda = h/mv$.

Это уравнение де Бройля связывает важнейшую характеристику вещественной формы существования материи (импульс движения mv) с характеристикой материального поля (длина волны λ) через постоянную Планка. Корпускулярные свойства электрона выражаются в его способности проявлять свое действие только как целого. Волновые свойства электрона¹ проявляются в особенностях его движения, например в дифракции (огибании волной встречных препятствий).

Идея де Бройля послужила лишь началом, толчком для создания квантовой механики. Она рассматривала поведение микрообъектов, свободных от влияния силового поля. На самом деле материальные частицы, например электроны, всегда находятся в поле действия определенных сил (ядер, других электронов и т. д.).

В 1926 г. австрийский ученый Э. Шрёдингер, исходя из гипотезы де Бройля, вывел уравнение, связывающее энергию электрона с его пространственными координатами (x, y, z) и так называемой *волновой функцией* ψ , соответствующей в этом уравнении амплитуде трехмерного волнового процесса².

Для одноэлектронного атома водорода уравнение Шрёдингера может быть записано в следующем виде:

¹ Электрон с массой $9 \cdot 10^{-31}$ кг, движущемуся со скоростью 1000 км/с, соответствует длина волны порядка $7 \cdot 10^{-10}$ м; дифракция такой волны может наблюдаться при взаимодействии электронов с атомами в кристаллах.

² Решение уравнения рассматривается в курсах физики.

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \left[\left[\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right] \right] + U\psi = E\psi,$$

где h — постоянная Планка;
 m — масса электрона;
 U — потенциальная энергия;
 E — полная энергия электрона.

Уравнение Шрёдингера дает возможность с большой точностью рассчитать вероятность нахождения электрона в данный момент времени в любой точке пространства, занимаемого такой сложной системой микрочастиц, какой является атом. Сама волновая функция ψ имеет довольно абстрактный характер. Более конкретное содержание имеет квадрат этой функции (точнее квадрат ее модуля) ψ^2 . Эта величина получила название *плотность вероятности*: чем больше значение ψ для данного микрообъема пространства, тем выше вероятность того, что электрон появится в нем, т. е. его наличие обнаружится в каком-либо физическом процессе.

Поскольку представление об электроне как о материальной точке не отвечает его истинной физической природе, введено понятие *электронного облака* как квантово-механической модели электрона в атоме. Чем плотнее расположены точки в этом или ином месте, тем больше плотность электронного облака. Иначе говоря, плотность электронного облака пропорциональна ψ^2 . Следует отметить, что электронное облако не имеет определенных, четко очерченных границ: даже на большом расстоянии от ядра имеется некоторая, хотя и весьма малая, вероятность обнаружения электрона. Поэтому под электронным облаком условно понимается та область пространства вблизи ядра атома, в которой сосредоточено примерно до 90% заряда и массы электрона. Эту область пространства называют **орбиталью**.

Очевидно, что такое толкование орбитали носит упрощенный характер. Орбиталь — понятие прежде всего математическое, она может быть рассмотрена как волновая функция, являющаяся решением уравнения Шрёдингера.

3.7. Квантовые числа. Принцип Паули

Главное квантовое число и энергетические уровни электрона.
Возможные энергетические состояния электрона определяются

главным квантовым числом n , которое принимает положительные целочисленные значения: 1, 2, 3... и т. д. (в реальных атомах — от 1 до 7). При $n = 1$ энергия электрона минимальна, а с увеличением n она возрастает. Состояние электрона, которому отвечает определенное значение главного квантового числа, принято называть *энергетическим уровнем* электрона в атоме. Так, при $n = 1$ электрон находится на первом энергетическом уровне, при $n = 2$ — на втором и т. д.

Кроме энергетического состояния, главное квантовое число определяет и размеры электронного облака, так как имеет место закономерность: бóльшим размерам электронного облака отвечает высокая энергия электрона в атоме (а значит, и большее значение n) и наоборот. Если электронам отвечает одно и то же значение главного квантового числа, они образуют в атоме электронные облака примерно одинаковых размеров.

Для энергетических уровней электрона в атоме (для электронных слоев или оболочек), соответствующих различным значениям n , приняты следующие обозначения: K ($n = 1$), L (2), M (3), N (4), Q (5) и т. д.

Орбитальное квантовое число. Если энергия электрона в атоме в определенной степени связана с размерами атома (т. е. со степенью удаления электрона от ядра), то естественно предположить, что не может быть произвольной и форма электронного облака. Последняя определяется вторым квантовым числом l , так называемым *орбитальным* (его называют также *побочным*, или *азимутальным*). Оно связано со значением главного квантового числа n и может принимать целочисленные значения от 0 до $n - 1$. Так, при $n = 1$ возможно только одно значение: $l = 0$; при $n = 2$ l может быть равно 0 или 1; при $n = 3$ возможны значения l : 0; 1; 2 и т. д.

Ранее указывалось, что энергия электрона в атоме зависит от главного квантового числа. В одноэлектронном атоме водорода энергия электрона полностью определяется значением n . Однако в многоэлектронных атомах энергия электрона определяется и значением орбитального квантового числа. В силу этого состояния электрона, характеризующиеся различными значениями Z , принято называть *энергетическими подуровнями* электрона в атоме. Эти подуровни обозначаются буквами: s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$), f ($l = 3$), g ($l = 4$) и т. д.

Каждому значению главного квантового числа соответствуют определенные значения l , например:

n	l	Обозначение орбиталей
1	0	1s
2	0; 1	2s, 2p
3	0; 1; 2	3s, 3p, 3d
4	0; 1; 2; 3	4s, 4p, 4d, 4f

В соответствии с этими обозначениями говорят об s -, p -, d - и f -подуровнях. Соответственно электроны, характеризующиеся значениями l : 0; 1; 2 и 3, называют s -, p -, d - и f -электронами. При определенном значении n наименьшей энергией обладают s -электроны, затем p -, d - и f -электроны.

Совокупность электронов с одинаковым значением орбитального квантового числа для удобства называют **электронной оболочкой**.

Магнитное квантовое число и поведение электрона в магнитном поле. Экспериментально найдено, что при помещении атома в электрическое или магнитное поле имеет место расщепление спектральных линий. Из этого можно заключить, что при данных значениях n и l может существовать несколько различных состояний электрона с одинаковой энергией. Энергетические изменения при воздействии указанных полей объясняются различием в характере расположения электронных облаков друг относительно друга. Электрон в атоме на всех подуровнях, кроме s -подуровня, ведет себя подобно магниту и, следовательно, должен обладать кроме орбитального момента еще и *магнитным моментом*.

Электромагнитное поле ориентирует плоскость орбиты в пространстве под определенными углами, при которых проекции орбитального момента M_x на направление поля (на ось x) определяются по формуле $M_x = \hbar \sqrt{l(l-1)} = \hbar m_l$, где m_l — магнитное квантовое число, которое может иметь целочисленные значения от $+l$ до $-l$ (рис. 3.2, а).

Важно подчеркнуть, что магнитное квантовое число является вектором, т. е. ему соответствует не только определенное числовое значение, но и направление, отображаемое знаками $(+)$ и $(-)$.

Подуровни подразделяются на энергетические состояния (энергетические группы, фазовые ячейки, атомные орбитали), их общее число при данном значении l равно $(2l + 1)$.

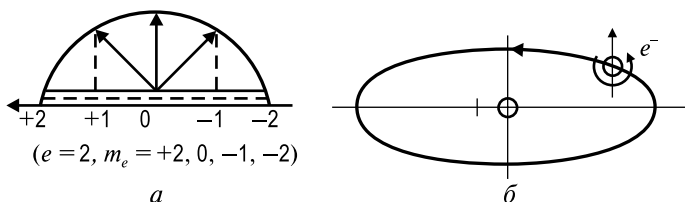


Рис. 3.2. Проекции орбитальных моментов на направление магнитного поля (а) и спин электрона (б)

В таблице 3.2 приведены соотношения между l и m_l при $n = 4$.

Таблица 3.2

Соотношения между орбитальными и магнитными квантовыми числами

Орбитальное квантовое число l	Магнитное квантовое число m_l	Число орбиталей (облаков)
0	0	1
1	1; 0; -1	3
2	2; 1; 0; -1; -2	5
3	3; 2; 1; 0; -1; -2; -3	7

Состояние электрона в атоме, характеризующееся определенными значениями главного, орбитального и магнитного квантовых чисел (другими словами — размером, формой и ориентацией в пространстве электронного облака), называют **атомной электронной орбиталью**.

Формы и ориентации в пространстве электронных облаков, соответствующих $1s$ -, $2p$ - и $3d$ -орбиталям, изображены на рис. 3.3.

Спиновое квантовое число. Принцип Паули и распределение электронов в сложном атоме. Электрон обладает еще одним видом движения — вокруг своей оси (рис. 3.2, б). Величина, характеризующая это вращение, получила название **спинового квантового числа** или сокращенно **спина** m_s . Так как электрон может вращаться вокруг своей оси в двух прямо противоположных направлениях (по или против часовой стрелки), то m_s

имеет только два значения: $+1/2$ и $-1/2$. Спины электронов обозначают также стрелками, направленными в противоположные стороны: \uparrow и \downarrow .

Таким образом, поведение электрона в атоме может быть выражено совокупностью четырех квантовых чисел: n , l , m_l и m_s . Они определяют энергию электрона, объем и форму пространства, в котором вероятно пребывание его в атоме. При переходе электрона из одного состояния в другое изменяются значения квантовых чисел и происходит перестройка электронного облака, в связи с чем атом излучает или поглощает квант энергии — фотон.

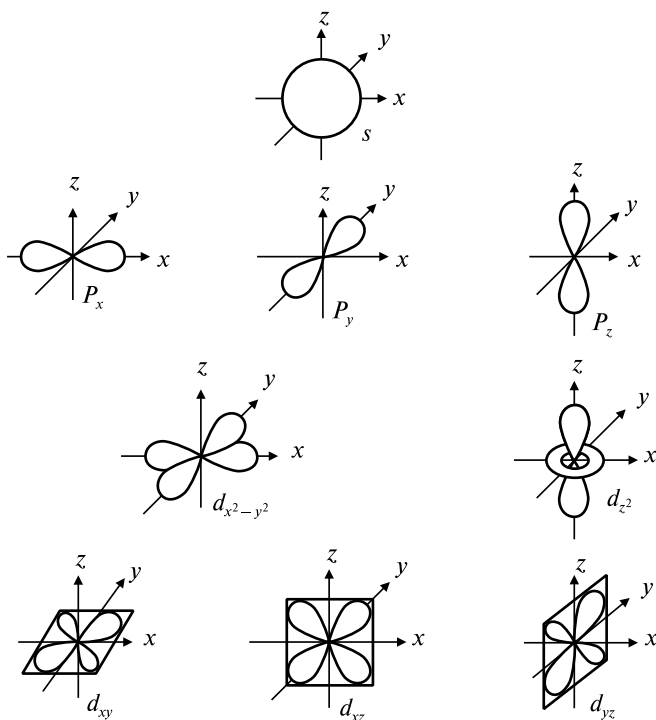


Рис. 3.3. Контурные формы s -, p -, d -орбиталей

Для определения состояния электрона в многоэлектронном атоме важное значение имеет положение, сформулированное в 1925 г. швейцарским физиком В. Паули (**принцип Паули**):

- в атоме не может быть двух электронов с одинаковыми значениями всех четырех квантовых чисел, т. е. два любых электрона в атоме должны отличаться, по крайней мере, значениями одного квантового числа.

Отсюда следует, что в одном и том же энергетическом состоянии (при одинаковых значениях n , l и m_l) могут находиться два электрона, обладающие противоположными спинами. Поэтому в s -состоянии (одна орбиталь) могут находиться два электрона, в p -состоянии (три орбитали) — шесть, в d -состоянии (пять орбиталей) — десять, в f -состоянии (семь орбиталей) — четырнадцать электронов и т. д.

Первый энергетический уровень (K -слой, $n = 1$) содержит только s -подуровень, второй энергетический уровень (L -слой, $n = 2$) состоит из s - и p -подуровней и т. д. С учетом этого можно составить таблицу для определения числа электронов в зависимости от энергетического уровня (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Квантовые числа и число электронов на энергетическом уровне

Квантовые числа				число возможных орбиталей при данном l	число электронов при данном n
n	l	m_l	m_s		
1	2	3	4	5	6
1	0	0	$+1/2 - 1/2$	2	2
2	0	0	$+1/2 - 1/2$		
		+1	$+1/2 - 1/2$	1	8
	1	0	$+1/2 - 1/2$	3	
		-1	$+1/2 - 1/2$		
3	0	0	$+1/2 - 1/2$	1	18
		+1	$+1/2 - 1/2$		
	1	0	$+1/2 - 1/2$	3	
		-1	$+1/2 - 1/2$		
		+2	$+1/2 - 1/2$		
		+1	$+1/2 - 1/2$		
	2	0	$+1/2 - 1/2$	5	

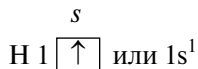
Окончание табл. 3.3

Квантовые числа				число возможных орбиталей при данном l	число электронов при данном n
n	l	m_l	m_s		
1	2	3	4	5	6
		-1	+1/2 -1/2		
		-2	+1/2 -1/2		
4	0	0	+1/2 -1/2	1	32
		+1	+1/2 -1/2		
	1	0	+1/2 -1/2	3	
		-1	+1/2 -1/2		
		+2	+1/2 -1/2		
		+1	+1/2 -1/2		
	2	0	+1/2 -1/2	5	
		-1	+1/2 -1/2		
		-2	+1/2 -1/2		
		+3	+1/2 -1/2		
	2	+2	+1/2 -1/2	7	
		+1	+1/2 -1/2		
		0	+1/2 -1/2		
		-1	+1/2 -1/2		
		-2	+1/2 -1/2		
		-3	+1/2 -1/2		

Как следует из табл. 3.3, каждый энергетический уровень включает в себя n^2 орбиталей. Следовательно, максимальное число электронов, которые могут разместиться на одном энергетическом уровне без нарушения принципа Паули, $N' = 2n^2$.

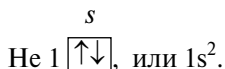
Максимальное содержание электронов в подуровнях выражается формулой $s^2 p^6 d^{10} f^{14}$ (индексы вверху справа означают число электронов). Во внешнем уровне электронной оболочки нейтрального атома не может быть более 8 электронов.

Первым элементом в периодической системе является водород. Минимум энергии для его единственного электрона соответствует K -слою ($n = 1$), т. е. $1s$. Электронную структуру атома водорода можно представить схемой



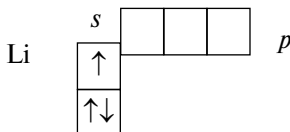
Согласно принципу Паули оба электрона следующего после водорода элемента — гелия ($Z = 2$) размещаются на орбитали $1s$.

Его электронная структура изображается схемой

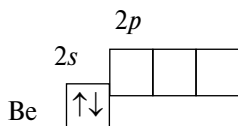


У гелия заканчивается заполнение ближайшего к ядру K -слоя и тем самым завершается первый период системы элементов.

Следующий за гелием элемент — литий ($Z = 3$) имеет уже три электрона. Третий электрон занимает 5-й подуровень второго энергетического уровня (L -слой, $n = 2$). Его электронную структуру можно записать формулой $1s^2 2s^1$, что соответствует схеме



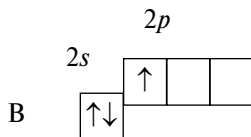
Строение электронной оболочки атома бериллия ($Z = 4$) выражается схемой



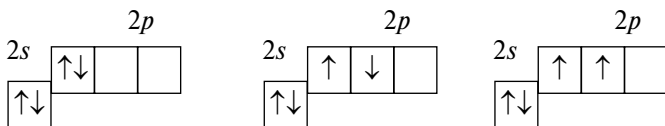
Отметим одну важную особенность: как и в первом периоде, построение второго периода начинается с элементов, у которых впервые появляются s -электроны нового электронного

слоя. Поскольку эти элементы имеют сходство в структуре внешнего электронного слоя, они характеризуются общностью в своих химических свойствах.

Электронная структура пятого элемента — бора ($Z = 5$) выразится схемой



Электронное строение следующего за бором элемента — углерода ($Z = 6$) выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^2$. Однако такой формуле могут соответствовать три формально равноценные схемы:



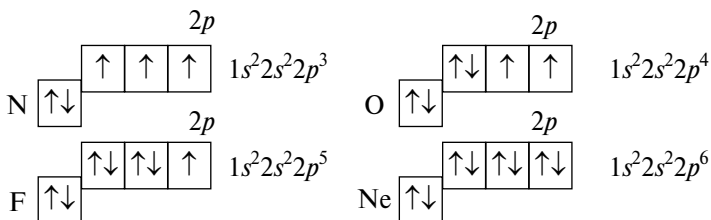
Анализ атомного спектра атома углерода показал, что для его невозбужденного состояния правильна последняя схема, согласно которой двум $2p$ -электронам соответствуют разные орбитали, а спины этих электронов направлены одинаково. Добавим, что эта схема соответствует небольшому возможному значению суммарного спина атома (т. е. суммы спинов всех входящих в состав атома электронов): для первой схемы эта сумма $(+1/2 - 1/2)$ равна нулю, для второй — также нулю, а для третьей схемы $(+1/2 + 1/2)$ равна единице (при этом суммируются спины только незаполненного $2p$ -подуровня, так как сумма спинов заполненных подуровней всегда равна нулю).

Указанный порядок размещения электронов в атоме углерода есть конкретное проявление общей закономерности, выражаемой **правилом Хунда**:

- *устойчивому состоянию атома соответствует такое распределение электронов в пределах энергетического подуровня, при котором абсолютное значение суммарного спина атома максимально.*

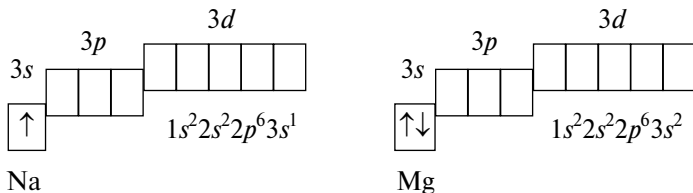
При этом следует сразу оговориться, что правило Хунда вовсе не запрещает иного распределения электронов в подуровне, т. е. возможны и первая и вторая схемы электронной структуры атома углерода. Однако при таком распределении электронов энергия атома будет иметь большее значение, так что он будет находиться в неустойчивом, *возбужденном* состоянии.

Пользуясь правилом Хунда, можно составить схему электронного строения для остальных элементов второго периода:

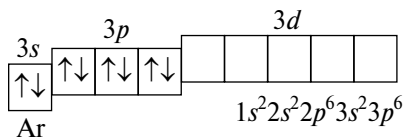


Последняя схема показывает, что у атома неона ($Z = 10$) закончено заполнение $2p$ -подуровня, а значит, и заполнение второго энергетического уровня (L -слоя) и соответственно построение второго периода системы элементов. Таким образом, начиная с бора ($Z = 5$) и заканчивая неона ($Z = 10$), происходит заполнение p -подуровня внешнего электронного слоя.

Первые элементы третьего периода — натрий ($Z = 11$) и магний ($Z = 12$) — подобно первым элементам предшествующего периода — литию и бериллию — содержат во внешнем слое соответственно один и два s -электрона:



Начиная со следующего элемента — алюминия ($Z = 13$), происходит заполнение $3p$ -подуровня ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$). Его заполнение заканчивается у благородного газа аргона ($Z = 18$), электронное строение которого выражается схемой



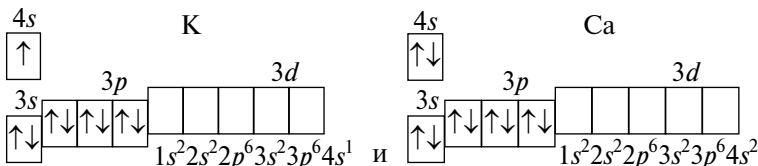
Анализ показывает, что и третий период начинается с двух элементов, у атомов которых заполняется $3s$ -подуровень, после чего следуют 6 элементов, в атомах которых последовательно заполняется $3p$ -подуровень. Структуры внешнего слоя у соответствующих элементов второго и третьего периодов (лития и натрия, бериллия и магния, азота и фосфора и т. д.) оказываются аналогичными. Таким образом, с увеличением заряда ядра структура внешних электронных слоев атомов периодически повторяется. Это положение, как мы увидим в дальнейшем, справедливо и для элементов последующих периодов.

Отсюда вытекает важный вывод:

- *расположение элементов в периодической системе соответствует электронному строению их атомов, которое, в свою очередь, определяется зарядами ядер.*

В этом и состоит сущность периодической зависимости свойств элементов от заряда ядра их атомов, выражаемая периодическим законом.

У элементов четвертого периода начинает заполняться электронный N -слой ($n = 4$) и прежде всего $4s$ -подуровень. Это обстоятельство может вызвать недоумение: ведь у Ar остались незанятыми все орбитали $3d$ -подуровня. Появление электронов в $4s$ -состоянии при наличии пяти свободных орбиталей $3d$ -подуровня объясняется экранированием (заслонением) ядра плотным и симметричным электронным слоем $3s$ - и $3p$ -подуровней. В связи с возникающим эффектом отталкивания от этого слоя для 19-го электрона атома калия и 20-го электрона атома кальция оказывается энергетически более выгодным переход в $4s$ -состояние ($E_{4s} < E_{3d}$). Поэтому электронное строение указанных атомов выражается схемами:



Последовательность заполнения атомных электронных орбиталей в зависимости от значений главного и орбитального квантовых чисел была изучена советским ученым В.М. Клеchkовским, который установил (1954), что энергия электрона возрастает с увеличением суммы этих двух квантовых чисел, т. е. величины $(n + l)$. Этот вывод лег в основу так называемого **первого правила В.М. Клеchkовского**:

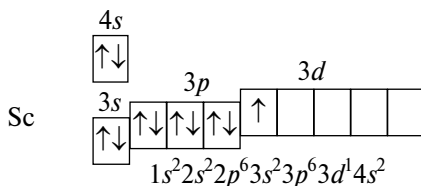
- *при увеличении заряда ядра атома последовательное заполнение электронных орбиталей происходит от орбиталей с меньшим значением суммы главного и орбитального квантовых чисел $(n + l)$ к орбиталям с бóльшим значением этой суммы.*

Нетрудно увидеть, что электронное строение атомов калия и кальция отвечает этому правилу. Так, для $3d$ -орбиталей ($n = 3, l = 2$) $n + l = 5$, а для $4s$ -орбитали ($n = 4, l = 0$) $n + l = 4$. Поэтому $4s$ -подуровень должен заполняться раньше, чем $3d$ -подуровень.

Однако в атоме следующего после кальция элемента — скандия ($Z = 21$) — целых три подуровня, а именно: $3d$ -, $4p$ - и $5s$ - имеют одинаковое значение $(n + l) = 5$. Порядок заполнения электронами энергетических подуровней в подобных случаях определяется **вторым правилом Клеchkовского**:

- *при одинаковых значениях суммы $(n + l)$ заполнение орбиталей происходит последовательно в направлении возрастания значения главного квантового числа.*

В рассматриваемом случае сначала должен заполняться подуровень $3d$ ($n = 3$), затем $4p$ ($n = 4$) и, наконец, $5s$ ($n = 5$). Следовательно, строение атома скандия³ соответствует формуле $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$



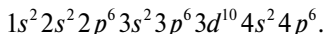
³ В электронных формулах принято сначала последовательно записывать все состояния с данным значением n , а затем уже переходить к состояниям с более высоким значением n . В соответствии с этим порядок записи не обязательно совпадает с порядком записи энергетических подуровней. Так, и в этом случае в записи электронной формулы атома скандия подуровень $3d$ помещен раньше подуровня $4s$, хотя заполняются эти подуровни в обратной последовательности.

У атомов следующих за Sc элементов продолжается заполнение $3d$ -подуровня; оно полностью заканчивается у цинка ($Z = 30$). Его формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$. Десять элементов, начиная со скандия и кончая цинком, принадлежат к *переходным элементам*. Важно отметить, что особенностью построения электронных оболочек этих элементов по сравнению с предшествующими, заполняющими s - и p -подуровни, является то, что при переходе к каждому последующему d -элементу новый электрон появляется не во внешнем ($n = 4$), а во втором снаружи ($n = 3$) электронном слое. **Подчеркнем** в связи с этим, что *химические свойства элементов прежде всего определяются структурой внешнего электронного слоя их атомов и в меньшей степени — предшествующих (внутренних) электронных слоев*.

Поскольку у атомов всех переходных элементов внешний слой образован двумя s -электронами, химические свойства этих элементов с увеличением атомного номера изменяются не так резко, как свойства элементов, заполняющих s - и p -подуровни.

Поэтому все переходные элементы принадлежат к металлам, тогда как заполнение внешнего p -подуровня сопровождается переходом от металла (галлия) к типичному неметаллу (бromу) и, наконец, к благородному газу (криптону).

После заполнения $3d$ -подуровня с дальнейшим возрастанием атомного номера начинается заполнение $4p$ -подуровня, что полностью согласуется со вторым правилом Клечковского. Начинаясь у атома галлия ($Z = 31$), этот процесс заканчивается у атома криптона ($Z = 36$). Электронная формула последнего записывается так:



В пятом периоде заполнение электронных уровней и подуровней происходит, как в предшествующем периоде, т. е. в такой последовательности: $5s^1 \rightarrow 5s^2 \rightarrow 4d^1 \rightarrow 4d^{10} \rightarrow 5p^1 \rightarrow 5p^6$. При этом остается незаполненным $4f$ -подуровень.

Шестой период начинается с цезия ($Z = 55$) и бария ($Z = 56$), которые заполняют $6s$ -орбиталь, $n + l = 6$. Далее, согласно правилам Клечковского, должен заполняться подуровень $4f$ ($n = 4$, $l = 3$, $n + l = 7$) и с наименьшим возможным при этом значением главного квантового числа. Однако у лантана ($Z = 57$) появляется не $4f$ -, а $5d$ -электрон и его электронная структура выражается формулой

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^0 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2.$$

Тем не менее у следующего за лантаном элемента церия ($Z = 58$) начинается застройка $4f$ -подуровня, на который переходит и единственный $5d$ -электрон, имевшийся в атоме лантана. Таким образом, электронная структура церия может быть выражена формулой

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^2 5s^2 5p^6 5d^0 6s^2.$$

Следовательно, отступление от второго правила Клечковского, проявившееся у лантана, временное, так как начиная с церия происходит последовательное заполнение всех орбиталей $4f$ -подуровня. Все эти 14 элементов близки по свойствам к лантану, так как в структуре их внешнего и предвнешнего электронных слоев атомов отсутствуют существенные различия. Они называются *лантаноидами*. Характерной особенностью для них является то, что при переходе от элемента к элементу новый электрон занимает место не во внешнем ($n = 6$) и не в предвнешнем ($n = 5$), а в более глубоко расположенном, третьем снаружи N -слое ($n = 4$).

Заполнение $4f$ -подуровня заканчивается у элемента лютеция ($Z = 71$), имеющего электронную формулу

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2.$$

Далее, от гафния ($Z = 72$) до ртути ($Z = 80$) продолжается заполнение $5d$ -подуровня, начатое у лантана; эти элементы принадлежат к переходным металлам. После ртути, как и в предыдущих периодах, происходит заполнение $6p$ -подуровня, которое начинается у таллия ($Z = 81$) и завершается у благородного газа радона ($Z = 86$).

Седьмой период построен аналогично предшествующему. Он начинается францием ($Z = 87$) и радием ($Z = 88$), у атомов которых заполняется $7s$ -подуровень. За этими элементами следует один d -элемент — актиний ($Z = 89$). Элементы, расположенные в периодической системе за актинием, начиная с тория ($Z = 90$) и до лоуренсия ($Z = 103$), достраивают пятый электронный слой от 18 до 32 электронов, заполняя $5f$ -подуровень. Эти 14 элементов, свойства которых близки к свойствам актиния, обычно объединяют под общим названием *актиноидов*. Сразу за актиноидами расположены резерфордий ($Z = 104$), дубний ($Z = 105$) и элемент 106 — сиборгий.

Суммируя изложенное, отметим **особенности заполнения электронных слоев и оболочек атомов элементов периодической системы:**

1. Номер периода совпадает с максимальным значением главного квантового числа для элементов данного периода, т. е. начало каждого периода совпадает с началом нового электронного слоя.

2. Любой период начинается с элементов, для которых наружная электронная оболочка состоит из одного электрона ns^1 (водород и щелочные металлы). Завершается каждый период благородным газом с октетной (кроме гелия) внешней электронной оболочкой ns^2np^6 при $n > 1$.

3. У *типических элементов* (согласно Д.И. Менделееву, это элементы второго и третьего периодов), а также элементов главных подгрупп, непосредственно следующих за типическими по вертикали, заполняются либо внешние ns -оболочки (I и II группы), либо внешние np -оболочки (III–VIII группы).

У элементов побочных подгрупп происходит заполнение внутренних $(n - 1)$ d -оболочек (если не считать отдельные «провалы» электронов, например у хрома).

4. Для *лантаноидов* и *актиноидов* характерно заполнение глубинных $(n - 2)$ f -оболочек (соответственно $4f$ - и $5f$ -оболочек).

5. Для элементов-аналогов наблюдается одинаковое число электронов на одноименных оболочках при разных значениях главного квантового числа.

Отсюда становится ясным **физический смысл периодического закона:**

- *периодическое изменение свойств элементов происходит в результате периодически возобновляющихся сходных структур электронных оболочек атомов при последовательном возрастании значений главного квантового числа.*

Укажем примерный порядок заполнения орбиталей с ростом атомного номера:

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \approx 4d < 5p < 6s \approx 4f \approx 5d < 6p < 7s \approx 5f \approx 6d < 7p.$$

не завершены

В таблице 3.4 представлены запись электронной конфигурации атомов и их орбитальные радиусы.

Таблица 3.4

Электронные конфигурации и орбитальные радиусы r_0

Z	Эле- мент	Электрон- ная кон- фигурация	Внешняя оболочка	$r_0 \cdot 10^{10}$, м	Z	Эле- мент	Электрон- ная кон- фигурация	Внеш- няя обо- лочка	$r_0 \cdot 10^{10}$, м
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	H	$1s^1$	$1s$	0,529	57	La	$5d^1 6s^2$	$6s$	1,915
2	He	$1s^2$	$1s$	0,291	58	Ce	$4f^2 6s^2$	$6s$	1,978
3	Li	$2s^1$	$2s$	1,586	59	Pr	$4f^3 6s^2$	$6s$	1,942
4	Be	$2s^2$	$2s$	1,040	60	Nd	$4f^4 6s^2$	$6s$	1,912
5	B	$2s^2 2p^1$	$2p$	0,776	61	Pm	$4f^5 6s^2$	$6s$	1,882
6	C	$2s^2 2p^2$	$2p$	0,620	62	Sm	$4f^6 6s^2$	$6s$	1,854
7	N	$2s^2 2p^3$	$2p$	0,521	63	Eu	$4f^7 6s^2$	$6s$	1,826
8	O	$2s^2 2p^4$	$2p$	0,450	64	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	$6s$	1,713
9	F	$2s^2 2p^5$	$2p$	0,396	65	Tb	$4f^9 6s^2$	$6s$	1,775
10	Ne	$2s^2 2p^6$	$2p$	0,354	66	Dy	$4f^{10} 6s^2$	$6s$	1,750
11	Na	$3s^1$	$3s$	0,713	67	Ho	$4f^{11} 6s^2$	$6s$	1,727
12	Mg	$3s^2$	$3s$	1,279	68	Er	$4f^{12} 6s^2$	$6s$	1,703
13	Al	$3s^2 3p^1$	$3p$	1,312	69	Tu	$4f^{13} 6s^2$	$6s$	1,681
14	Si	$3s^2 3p^2$	$3p$	1,068	70	Yb	$4f^{14} 6s^2$	$6s$	1,658
15	P	$3s^2 3p^3$	$3p$	0,919	71	Lu	$5d^1 6s^2$	$6s$	1,553
16	S	$3s^2 3p^4$	$3p$	0,810	72	Hf	$5d^2 6s^2$	$6s$	1,476
17	Cl	$3s^2 3p^5$	$3p$	0,725	73	Ta	$5d^3 6s^2$	$6s$	1,413
18	Ar	$3s^2 3p^6$	$3p$	0,659	74	W	$5d^4 6s^2$	$6s$	1,360
19	K	$4s^1$	$4s$	2,162	75	Re	$5d^5 6s^2$	$6s$	1,310
20	Ca	$4s^2$	$4s$	1,690	76	Os	$5d^6 6s^2$	$6s$	1,266
21	Sc	$3d^1 4s^2$	$4s$	1,570	77	Ir	$5d^7 6s^2$	$6s$	1,23
22	Ti	$3d^2 4s^2$	$4s$	1,477	78	Pt	$5d^8 6s^2$	$6s$	1,22
23	V	$3d^3 4s^2$	$4s$	1,401	79	Au	$5d^{10} 6s^1$	$6s$	1,19
24	Cr	$3d^5 4s^1$	$4s$	1,453	80	Hg	$5d^{10} 6s^2$	$6s$	1,13
25	Mn	$3d^5 4s^2$	$4s$	1,278	81	Tl	$6s^2 6p^1$	$6p$	1,319

Продолжение табл. 3.4

Z	Эле- мент	Электрон- ная кон- фигурация	Внешняя оболочка	$r_0 \cdot 10^{10}$, м	Z	Эле- мент	Электрон- ная кон- фигурация	Внеш- няя обо- лочка	$r_0 \cdot 10^{10}$, м
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
26	Fe	$3d^6 4s^2$	$4s$	1,227	82	Pb	$6s^2 6p^1$	$6p$	1,215
27	Co	$3d^7 4s^2$	$4s$	1,181	83	Bi	$6s^2 6p^3$	$6p$	1,130
28	Ni	$3d^8 4s^2$	$4s$	1,139	84	Po	$6s^2 6p^4$	$6p$	1,212
29	Cu	$3d^{10} 4s^1$	$4s$	1,191	85	At	$6s^2 6p^5$	$6p$	1,146
30	Zn	$3d^{10} 4s^2$	$4s$	1,065	86	Rn	$6s^2 6p^{6*}$	$6p$	1,090
31	Ga	$4s^2 4p^1$	$4p$	1,254	87	Fr	$7s^1$	$7s$	2,447
32	Ge	$4s^2 4p^2$	$4p$	1,090	88	Ra	$7s^2$	$7s$	2,042
33	As	$4s^2 4p^3$	$4p$	0,982	89	Ac	$6d^1 7s^2$	$7s$	1,895
34	Se	$4s^2 4p^4$	$4p$	0,918	90	Th	$6d^2 7s^2$	$7s$	1,778
35	Br	$4s^2 4p^5$	$4p$	0,851	91	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	$7s$	1,804
36	Kr	$4s^2 4p^6$	$4p$	0,795	92	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	$7s$	1,775
37	Rb	$5s^1$	$5s$	2,287	93	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	$7s$	1,741
39	Y	$4d^1 5s^2$	$5s$	1,693	94	Pu	$5f^4 7s^2$	$7s$	1,784
40	Zr	$4d^2 5s_2$	$5s$	1,593	95	Am	$5f^7 7s^2$	$7s$	1,757
41	Nb	$4d^4 5s^2$	$5s$	1,589	96	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	$7s$	1,657
42	Mo	$4d^5 5s^1$	$5s$	1,520	97	Bk	$5f^8 6d^1 7s^2$	$7s$	1,626
43	Tc	$4d^5 5s^2$	$5s$	1,391	98	Cf	$5f^9 6d^1 7s^2$	$7s$	1,598
44	Ru	$4d^7 5s^2$	$5s$	1,410	99	Es	$5d^{10} 6d^1 7s^2$	$7s$	1,576
45	Rh	$4d^8 5s^2$	$5s$	1,364	100	Fm	$5f^{11} 6d^1 7s^2$	$7s$	1,557
46	Pd	$4d^{10}$	$4d$	0,567	101	Md	$5f^{12} 6d^1 7s^2$	$7s$	1,527
47	Ag	$5s^1$	$5s$	1,286	102	No	$5f^{13} 6d^1 7s^2$	$7s$	1,581
48	Cd	$5s^2$	$5s$	1,184	103	Lr	$5f^{14} 6d^1 7s^2$	$7s$	-
49	In	$5s^2 5p^1$	$5p$	1,382	104	Rf	$5f^{14} 6d^2 7s^2$	$7s$	-
50	Sn	$5s^2 5p^2$	$5p$	1,240	105	Db	$5f^{14} 6d^3 7s^2$	$7s$	-
51	Sb	$5s^2 5p^3$	$5p$	1,140	106	Sg	$5f^{14} 6d^4 7s^2$	$7s$	-
52	Te	$5s^2 5p^4$	$5p$	1,111	107	Bh	$5f^{14} 6d^5 7s^2$	$7s$	-

Окончание табл. 3.4

Z	Эле- мент	Электрон- ная кон- фигурация	Внешняя оболочка	$r_0 \cdot 10^{10}$, м	Z	Эле- мент	Электрон- ная кон- фигурация	Внеш- няя обо- лочка	$r_0 \cdot 10^{10}$, м
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
53	I	$5s^2 5p^5$	$5p$	1,044	108	Hs	$5f^{14} 6d^6 7s^2$	$7s$	-
54	Xe	$5s^2 5p^6$	$5p$	0,986	109	Mt	$5f^{14} 6d^7 7s^2$	$7s$	-
55	Cs	$6s^1$	$6s$	2,518	110	Ds	$5f^{14} 6d^8 7s^2$	$7s$	-
56	Ba	$6s^2$	$6s$	2,060					

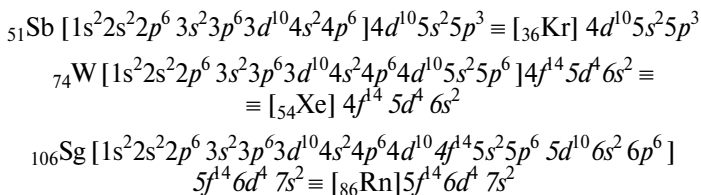
При написании электронной конфигурации **ионов** элементов необходимо записать электронную конфигурацию атома. После этого в случае **анионов** следует ввести в нее дополнительно соответствующее число электронов. Например, электронная конфигурация атома серы: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$. Анионы S^{2-} образуются присоединением к атому серы двух электронов. Следовательно, электронная конфигурация этого аниона будет $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. В случае **катионов** необходимо вычесть из внешнего электронного слоя атома соответствующее число электронов. Например, электронная конфигурация атома кобальта $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$, электронная конфигурация катиона Co^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$.

Выше была рассмотрена так называемая идеальная схема заполнения электронами электронных оболочек. Однако имеются случаи отступления от общего порядка последовательности заполнения уровней, которые связаны с перегруппировкой электронов между d - и s -орбитами (как, например, достройка электронной конфигурации до d^5 у атома Cr и достройка электронной конфигурации до d^{10} у атома Cu за счет одного s -электрона или, например, достройка электронной конфигурации до d^{10} у атома Pd за счет двух внешних s -электронов). Аналогичная перегруппировка происходит между d - и f -уровнями (как, например, d^1 вместо f^1 у атомов La и Ac или d^2 вместо f^2 у атома Th). Таким образом, имеет место «провал» внешних электронов на внутреннюю атомную орбиту.

Вместо полных электронных формул атомов записывают электронные структуры атомов в сокращенном виде. Наиболее часто сокращенные электронные конфигурации применяют

для записи электронных структур атомов элементов второй половины Периодической таблицы Д.И. Менделеева.

Сокращенные электронные конфигурации записываются следующим образом. В квадратных скобках указывается символ инертного газа, предшествующего данному элементу. За квадратными скобками записывают орбиты и находящиеся на них электроны, которые не вошли в электронную конфигурацию инертного газа. Приведем несколько примеров полных и сокращенных записей электронных конфигураций.



3.9. Периодическая система элементов: ее структура и варианты

Итак, графическим выражением Периодического закона является Периодическая система элементов — таблица, где каждый элемент занимает своё особое место.

В настоящее время наиболее широкое распространение получили две формы периодической системы: *короткопериодный вариант* и *длиннопериодный*. Первый вариант ведет свое начало от таблицы, предложенной самим Д.И. Менделеевым (см. табл. в конце книги).

Этот вариант периодической системы сохранился до настоящего времени и носит название короткопериодной таблицы. Структура короткопериодного варианта Системы выглядит следующим образом.

Элементы, непосредственно следующие один за другим в порядке последовательного увеличения зарядов их ядер, образуют горизонтальные ряды, некоторые из которых в определенных местах обрываются. Получающиеся таким образом отрезки располагаются один под другим так, что элементы, обнаруживающие значительное сходство, оказываются в вертикальных столбцах. Эти горизонтальные фрагменты периодической системы (периоды) по количеству содержащихся в них элементов подразделяются на *малые* (1-й, 2-й и 3-й) и *большие* (4-й, 5-й, 6-й и незаконченный 7-й). Малые периоды содер-

жат соответственно 2, 8, 8 элементов, 4-й и 5-й периоды по 18 элементов каждый, 6-й период — 32 элемента. Таким образом, общие числа элементов, входящих в период различной длины, относятся друг к другу в виде простой закономерности:

$$2 \cdot 1^2 : 2 \cdot 2^2 : 2 \cdot 3^2 : 2 \cdot 4^2$$

2 8 18 32

Большие периоды разделены на две части, помещенные одна под другой. Таким образом, формируются ряды элементов, которые делятся на *четные* и *нечетные*.

С точки зрения теории строения атомов, **период** — это совокупность элементов, атомы которых имеют одно и то же число энергетических уровней (электронных слоев), т. е. имеют одно и то же максимальное главное квантовое число.

Вертикальные столбцы элементов в короткопериодном варианте Системы образуют **группы**, состоящие из *главной* подгруппы и *побочной*. В главную подгруппу попадают *s*- и *p*-элементы, а в побочную — *d*-элементы. Представители главной и побочной подгрупп одной и той же группы по своим химическим свойствам значительно различаются, но их объединяет то, что они, как правило, имеют одинаковую высшую степень окисления, равную номеру группы. Исключениями из этого правила являются кислород, фтор и частично инертные газы (элементы главных подгрупп), а также некоторые элементы побочных подгрупп — медь и золото, для которых одновалентное состояние мало характерно, и большинство элементов 8 группы, среди которых только рутений и осмий способны проявлять в своих соединениях степень окисления (+8), равную номеру группы.

Элементы одной подгруппы, имеют сходную конфигурацию валентных электронов и по этой причине сходны по своим химическим свойствам, поэтому их часто называют *аналогами*.

Отметим, что *f*-элементы формально относятся к III группе, но их обычно выносят за пределы периодической системы. Они образуют два *семейства*: лантаноиды («похожие на лантан») и актиноиды («похожие на актиний»).

Что касается инертных («благородных») газов, то в некоторых вариантах периодической системы они образуют нулевую группу.

Несколько необычной является VIII группа: в каждом периоде к ней относятся по три элемента: Fe, Co, Ni — 4-го периода, Ru, Rh, Pd — 5-го и Os, Ir, Pt — 6-го. Часто их называют **элементами триад**. Заметим, что внутри каждой триады свойства элементов весьма близки, в чем находит свое проявление сходство элементов внутри периода.

В современном длиннопериодном варианте периодической системы, рекомендованном IUPAC (см. форзац в конце книги) большие периоды не делятся на ряды, но, как и в случае короткопериодного варианта, лантаноиды и актиноиды также выносятся за пределы системы и образуют отдельные семейства.

При таком построении таблицы в состав одной и той же группы попадают только элементы-аналоги, имеющие сходное распределение валентных электронов. В длиннопериодном варианте имеется 18 групп. Первая и вторая группы содержат *s*-элементы, *p*-элементы располагаются в группах с XIII по XVIII, а *d*-элементы занимают группы с III по XII. С позиций теории строения атомов, **группа** — это вертикальный столбец, объединяющий элементы со сходной конфигурацией валентных электронов.

Например, I и II группы содержат элементы с валентной конфигурацией ns^1 и ns^2 соответственно, в IV группу попадают элементы с конфигурацией $(n-1)d^2ns^2$, в XV — с конфигурацией ns^2np^3 и т. д. (здесь n — номер периода).

3.10. Строение электронной оболочки атомов и свойства элементов

Как уже указывалось, структура электронной оболочки атомов элементов периодически изменяется с ростом их атомного номера. Так как свойства являются функцией строения электронной оболочки, они должны находиться в определенной периодической зависимости от заряда ядра атомов. И на самом деле указанная зависимость для самых разнообразных характеристик элементов выражается периодическими кривыми, имеющими ряд максимумов и минимумов.

Рассмотрим в общих чертах наиболее важные периодические изменяющиеся свойства атомов элементов.

Размеры атомов и ионов. С точки зрения квантовой механики невозможно определить абсолютные размеры атомов,

так как электронная плотность теоретически обращается в нуль лишь на бесконечном удалении электрона от ядра. В то же время электронное облако сильно размывается уже на отрезке в несколько десятков нанометров от ядра. Поэтому радиусы атомов и ионов рассматривают как некоторые эффективные, т. е. проявляющиеся в химических соединениях.

Установлено, что изменение эффективных радиусов носит периодический характер, что можно понять, поскольку в периодах с ростом заряда ядра эффективные радиусы атомов уменьшаются из-за притяжения электронных слоев к ядру (при одинаковом их числе для данного периода). Указанная зависимость особенно четко проявляется в малых периодах: например, от Li к F значения эффективного радиуса снижаются более чем в 2 раза. В больших периодах у элементов, застраивающих *d*- и *f*-подуровни, наблюдается более плавное уменьшение эффективных радиусов (соответственно *d*- и *f*-сжатие).

В подгруппах периодической системы эффективные радиусы атомов увеличиваются вследствие роста числа электронных слоев.

Начиная с 1965 г., получило значительное распространение понятие *орбитальных радиусов* атомов. За истинный радиус атома условно принято геометрическое место точек (относительно ядра) максимума плотности его внешней электронной орбитали. Для любого атома может быть только один орбитальный радиус для нормального состояния и бесконечное число значений его для возбужденных состояний. Ниже приведены эффективные и орбитальные радиусы некоторых элементов периодической системы (табл. 3.5).

Таблица 3.5

**Значения эффективных и орбитальных радиусов атомов
некоторых элементов**

Эле- мент	$r_{\text{эф}},$ нм	$r_{\text{орб}},$ нм	Эле- мент	$r_{\text{эф}},$ нм	$r_{\text{орб}},$ нм	Эле- мент	$r_{\text{эф}},$ нм	$r_{\text{орб}},$ нм
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Li	0,155	0,157	Ti	0,146	0,148	O	0,066	0,045
Na	0,189	0,180	Zr	0,160	0,159	S	0,102	0,085
K	0,236	0,216	Hf	0,159	0,148	Se	0,116	0,092

Само понятие орбитального радиуса показывает, что он ближе к истинному размеру атома, нежели эффективный радиус. В отличие от последнего орбитальный радиус является характеристикой свободного атома или иона и не зависит поэтому от природы химической связи и других факторов.

Электроны наружного слоя, наименее прочно связанные с ядром, могут отрываться от атома и присоединяться к другим атомам, входя в состав их наружного слоя. Утрата атомом электронов приводит к уменьшению его эффективных размеров, а присоединение — к увеличению. Поэтому радиус положительно заряженного иона (*катиона*) всегда меньше радиуса соответствующего электронейтрального атома, а отрицательно заряженного иона (*аниона*) — всегда больше. Так, радиус атома калия равен 0,216 нм, в то время как радиус катиона K^+ 0,133 нм; радиус атома хлора и аниона Cl^- равны соответственно 0,073 и 0,181 нм. Указанное отличие тем значительнее, чем больше заряд иона. Например, радиусы атома хрома и ионов Cr^{2+} и Cr^{3+} равны соответственно 0,145; 0,083 и 0,064 нм.

В пределах главной подгруппы радиусы ионов одинакового заряда возрастают с увеличением заряда ядра, что объясняется увеличением числа электронных слоев и растущим удалением внешних электронов от ядра.

Энергия ионизации и сродство к электрону. Атомы одних элементов обладают выраженной тенденцией к потере, атомы других — к приобретению электронов. Первые элементы называют, как известно, *металлами*, а вторые — *неметаллами*.

Сочетание металлических и неметаллических свойств нейтральных атомов определяет химическую природу элементов.

Для отрыва электрона от атома необходимо затратить *энергию ионизации*. Наименьшее напряжение поля, при котором скорость электронов становится достаточной для их отрыва (т. е. ионизации атомов), называется *потенциалом ионизации* атомов данного элемента. Энергию электрона часто выражают в электронвольтах (эВ). Энергия ионизации, выраженная в электронвольтах, численно равна потенциалу ионизации, выраженному в вольтах.

Для многоэлектронных атомов энергии ионизации I_1 , I_2 , I_3 , ... соответствуют отрыву первого (*первый потенциал ионизации*), второго (*второй потенциал ионизации*) и т. д. электронов. При этом всегда $I_1 < I_2 < I_3$, так как увеличение числа ото-

рванных электронов приводит к возрастанию положительного заряда образующегося иона. Аналогичная зависимость имеет место и для потенциалов ионизации.

Значение потенциала ионизации является мерой металлических свойств элемента: чем ниже потенциал, тем легче оторвать электрон от атома, а следовательно, тем сильнее должны быть выражены металлические свойства. Потенциал ионизации в пределах периода возрастает, и соответственно металлические свойства убывают. В пределах одной и той же главной подгруппы периодической системы по мере увеличения атомного номера элементов потенциал ионизации снижается, как это, например, характерно для элементов главной подгруппы II группы: Be (9,32 В), Mg (7,04 В), Ca (6,11 В), Sr (5,69 В), Ba (5,21 В). В побочных же подгруппах энергия ионизации изменяется не столь явно.

Количественной характеристикой способности атомов приобретать электроны служит значение *энергии сродства к электрону*, т. е. энергии, которая выделяется при присоединении электрона к нейтральному атому с образованием соответствующего аниона. Энергия сродства к электрону меньше энергии ионизации тех же атомов, причем, как и последняя, зависит от заряда ядра и размеров атома: **с увеличением заряда она должна расти, а с увеличением радиуса атома уменьшаться.**

Сродство к электрону атомов металлов обычно близко к нулю или отрицательно. Следовательно, присоединение электронов к атомам большинства металлов является энергетически невыгодным процессом. Что касается неметаллов, их сродство к электрону всегда положительно, причем значение его возрастает по мере приближения к благородному газу в пределах периода и снизу вверх — в пределах подгруппы.

Таким образом, способность атомов отдавать электроны может изменяться в весьма широких пределах; она присуща в какой-то степени всем химическим элементам (за исключением гелия, неона и фтора). Что же касается способности присоединять электроны, то она проявляется лишь у относительно небольшого числа элементов. Так, указанной способности практически лишены элементы главных подгрупп I, II, III и VIII групп и всех побочных подгрупп Периодической системы Д.И. Менделеев.

Возможно, что атом одного элемента более электроположителен по отношению к атому другого элемента, а по

отношению к атому третьего элемента более электроотрицателен. Для сравнительной оценки этих способностей введена особая характеристика — **электроотрицательность (ЭО)**, которая определяется как *способность атомов в молекуле или кристалле притягивать электроны*.

Электроотрицательность равна полусумме первого потенциала I и сродства к электрону E :

$$\text{ЭО} = (I + E)/2.$$

Однако если ионизационный потенциал определяется с большой точностью для любого элемента, то для сродства к электрону пока нет надежных методов количественного определения. Поэтому американский ученый Л. Полинг ввел понятие **относительной электроотрицательности (ОЭО)**. Значения электроотрицательности атомов некоторых элементов главных подгрупп по отношению к электроотрицательности фтора, которая принята равной 4, приведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6 наглядно демонстрирует, что электроотрицательность закономерно изменяется в зависимости от положения элемента в периодической системе. В начале каждого периода расположены элементы с наименьшей ЭО — типичные металлы, в конце периода (перед благородными газами) — элементы с наивысшим значением электроотрицательности, т. е. типичные неметаллы. Для элементов одной и той же подгруппы электроотрицательность проявляет тенденцию к снижению с ростом заряда ядра (атомного номера). Таким образом, чем более типичным металлом является элемент, тем меньше его электроотрицательность; чем более типичным неметаллом является элемент, тем больше его электроотрицательность.

Таблица 3.6

Относительная электроотрицательность атомов некоторых элементов

Период	Электроотрицательность элементов						
1	2	3	4	5	6	7	8
2	Li	Be	B	C	N	O	F
	0,98	1,5	2,0	2,5	3,07	3,5	4,0
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	0,93	1,2	1,6	1,8	2,2	2,6	3,0

Окончание табл. 3.6

Период	Электроотрицательность элементов						
1	2	3	4	5	6	7	8
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br
	0,91	1,04	1,8	1,8	2,1	2,5	2,8
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I
	0,89	0,99	1,5	1,8	1,8	2,1	2,6

В настоящее время дана рекомендация определять значения ОЭО по Li.

На практике оказалось, что даже такие свойства, как удельная теплоемкость простых веществ, частота линий рентгеновского спектра элементов и т. д. являются периодическими. Следовательно, *периодичность присуща всей электронной оболочке атомов, а не только ее внешним слоям.*

3.11. Виды периодичности

Закономерное изменение свойств химических элементов по группам и периодам не является линейным, монотонным, а имеет сложный характер. Если какое-либо свойство элементов изобразить графически в зависимости от атомного номера, то полученные зависимости имеют достаточно сложный характер. На таких графиках имеются изломы, максимумы, минимумы. Причины немонотонности этих зависимостей кроются, в основном, в особенностях электронного строения атомов элементов. Детальное рассмотрение и анализ графиков «свойство — атомный номер» дают возможность утверждать, что в действительности имеется несколько видов периодичности, важнейшими из которых являются главная периодичность, вторичная периодичность и внутренняя периодичность.

3.11.1. Главная (менделеевская) периодичность

Под главной периодичностью подразумевают общую тенденцию в изменении рассматриваемого свойства элементов как в периодах, так и в группах периодической системы. Так, исследуя характер изменения атомных радиусов, можно прийти к выводу, что в периодах с ростом атомного номера он в целом уменьшается, т. к. в этом случае сила притяжения электронов ядром, заряд которого при переходе от одного атома к другому

увеличивается на единицу, превышает силу взаимного отталкивания электронов. Так как первый фактор способствует уменьшению радиуса, в то время как второй приводит к увеличению, то результат совместного их влияния в целом приводит к постепенному, но отнюдь не монотонному уменьшению радиусов.

Известно также, что в группах периодической системы атомные радиусы увеличиваются с ростом атомного номера, что связано с нарастанием числа электронных слоев. Однако и это изменение не протекает монотонно, это лишь главная тенденция.

В дальнейшем изложении, при рассмотрении фундаментальных свойств элементов, для каждого из них будет указана эта тенденция, т. е. будет указано, как проявляет себя главная периодичность.

3.11.2. Вторичная периодичность

В учебной литературе этот вид периодичности или не затрагивается вовсе или только упоминается. В то же время вторичная периодичность дает возможность более надежно прогнозировать свойства веществ в зависимости от положения элемента в периодической системе. Сразу заметим: **явление вторичной периодичности характерно для элементов главных подгрупп.**

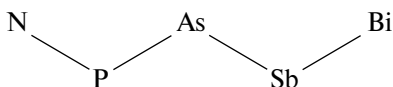
Вскоре после открытия периодического закона было установлено, что нарушения монотонности изменения свойств часто имеют регулярный характер, т. е. проявляются более или менее аналогичным образом для различных сечений Системы. Другими словами, они выступают как «регулярные нерегулярности».

Уже в 1882 г. Ю. Томсен отметил немонотонное изменение термодинамических характеристик в подгруппах фосфора, серы и галогенов. В частности, он указал на то, что по отношению к кислороду сродство брома наименьшее, несколько большее оно у хлора и максимально у иода, т. е. по этому параметру бром занимает особое положение, хотя находится в середине семейства галогенов.

Отклонения от строгой периодичности были описаны и проанализированы в 1915 г. на многочисленных примерах русским физико-химиком Е.В. Бироном. Да и сам термин «вторичная периодичность» был введен в науку им же.

Изучая свойства кислородных соединений галогенов и безуспешно пытаясь получить бромную кислоту, Бирон на осно-

вании как собственных экспериментов, так и анализа литературных данных пришел к заключению о том, что «бром в его соединениях с кислородом не занимает середины между хлором и иодом». Аналогичное явление было установлено Бироном и в результате изучения восстановительных свойств трехвалентных соединений элементов подгруппы азота, где «переход от трехвалентного атома к пятивалентному совершается для фосфора легче, чем для N и As, для мышьяка труднее, чем для P и Sb, для сурьмы легче, чем для As и Bi. Иначе говоря, способность переходить в пятивалентный тип и прочность производных есть периодическая функция атомного веса элемента пятой группы». Этот факт Бирон иллюстрирует следующей схемой изменения свойств:



Вслед за Бироном будем называть *вторичной* периодичностью немонотонный характер изменения свойств элементов и их соединений, проявляющихся в подгруппах элементов.

Важность явления вторичной периодичности и его значение определяются двумя причинами:

- *во-первых*, с практической точки зрения, учет вторично-периодических изменений свойств химических элементов и их соединений дает возможность делать более точные прогнозы еще не изученных свойств методом интерполяции;
- *во-вторых*, — что особенно существенно — интерпретация этого явления представляет и самостоятельный интерес, побуждая к выявлению причин и природы немонотонностей.

Общие особенности рассматриваемого явления сводятся к следующему:

- *вторичная периодичность* характерна для непереходных элементов и практически отсутствует у переходных;
- наиболее четко это явление выражено тогда, когда элементы выступают в высших степенях окисления;
- для разных групп периодической системы *вторичная периодичность* выражена в разной степени: наиболее явно она проявляется для непереходных элементов с XIV по XVII группу.

- для одной и той же группы в одних случаях *вторичная периодичность* может проявляться, а в других — нет.

Теоретическое обоснование вторичной периодичности дает *Д.В. Корольков*. В кратком изложении оно заключается в следующем.

Было замечено, что в пределах данной подгруппы элементов особыми свойствами, как правило, обладают элементы четных периодов: 2-го, 4-го и 6-го. В то же время известно, что, начиная с XIII группы, элементы именно этих периодов (а что касается 2-го периода — то для всех групп) энергия ионизации повышена по сравнению с таковой для элементов нечетных периодов той же группы (рис. 3.4). Это обстоятельство как раз и накладывает определенный отпечаток на свойства элементов четных периодов.

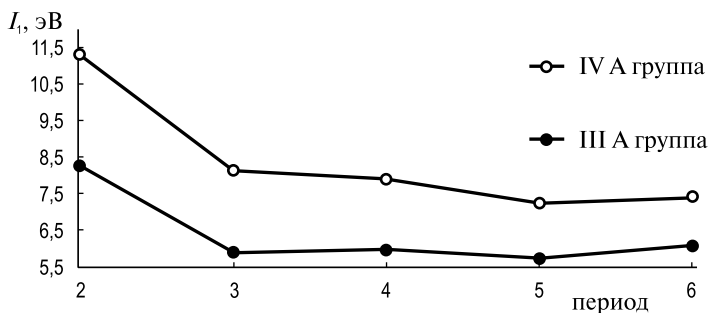


Рис. 3.4. Проявление вторичной периодичности при изменении первых потенциалов ионизации (I_1 , эВ) в зависимости от номера периода

Главной причиной особых свойств элементов четных периодов является специфичный характер взаимодействия валентных электронов с электронным остовом, т. е. с совокупностью всех более глубоко лежащих электронов атомов непереходных элементов.

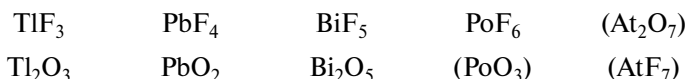
Установлено, что валентные электроны непереходных элементов четных периодов отличаются повышенной стабильностью по сравнению со смежными по группе элементами. Следствием этого является то, что они имеют повышенную энергию ионизации, а потому испытывают наибольшие энергетические затруднения в образовании прочных связей с дру-

гими атомами. Это особенно проявляется при образовании соединений, где они имеют высшую групповую валентность. Этим можно объяснить, например, такие известные факты:

Br_2O_7 не существует, а HBrO_4 получена совсем недавно и обладает крайней неустойчивостью по сравнению с аналогичными кислотами других галогенов.

Селеновая кислота H_2SeO_4 значительно более сильный окислитель, чем аналогичные серная или теллуровая, а H_3AsO_4 — более сильный окислитель, чем H_3PO_4 и H_3SbO_4 .

У элементов 6-го периода обращает на себя внимание пониженная устойчивость или даже отсутствие высших фторидов и оксидов:



Можно сопоставить также сравнительную устойчивость некоторых других соединений, где участвуют элементы четных периодов:

$\text{PbCl}_2 > \text{AsCl}_3 < \text{SbCl}_5$; $\text{SF}_6 > \text{SeF}_6 < \text{TeF}_6$; $\text{ClO}_4^- > \text{BrO}_4^- < \text{IO}_4^-$ и т. д.

3.11.3. Внутренняя периодичность

Под *внутренней периодичностью* понимают немонотонный характер зависимостей «свойство — атомный номер» в пределах периода.

Здесь также наблюдаются регулярные отступления от линейного хода кривых, но, в отличие от вторичной периодичности, часто для различных свойств имеются свои особенности.

Своеобразным проявлением внутренней периодичности можно считать ход большинства кривых «свойство — атомный номер» для d -элементов и их соединений. Для многих их свойств эти кривые имеют два максимума и один минимум (так называемые «двугорбые кривые»). Аналогичный вид имеют кривые и для многих других свойств этих элементов, причем минимум, как правило, находится на Mn, особенностью атома которого является полузаполненный $3d$ -подуровень. Следует отметить, что эта особенность внутренней периодичности выражена менее явно или даже отсутствует совсем для более тяжелых d -элементов 5-го и 6-го периодов.

В целом практически для всех переходных элементов — как *d*-, так и *f*-семейства — в том месте серии, где находится атом с полузаполненным валентным подуровнем, обычно наблюдаются более или менее выраженные нарушения хода кривых «свойство — атомный номер».

3.12. Значение периодического закона

Трудно переоценить значение периодического закона. Он стал работать на науку сразу же после его открытия этого закона нашим гениальным соотечественником. Следует иметь ввиду, что на время открытия закона было известно всего 63 химических элемента, к тому же для многих из них как атомные веса, так иногда и валентность были установлены неточно. Что касается провидческой силы периодического закона, то она проявилась впервые уже тогда, когда Д.И. Менделеевым были предсказаны и описаны еще не открытые элементы.

Периодический закон в дальнейшем был ориентиром для развития не только химии, но и других наук, порой на первый взгляд с химией связанных лишь косвенно. Здесь уместно вспомнить высказывание Нильса Бора, что периодическая система — это «путеводная звезда для исследователей в области химии, физики, минералогии, техники». Добавим, что Система и до сих пор остается для ученых такой звездой.

Особое значение имеет периодический закон в развитии представлений о строении атома. Исследования в этой области велись с твердой опорой на этот закон — систематически и целенаправленно.

Не будет преувеличением сказать, что именно после открытия этого закона химия состоялась как наука, причем не описательная, какой она была до этого, а как область знаний, где стало возможным научное предвидение. До Д.И. Менделеева элементы изучались с многих сторон, но не рассматривалась их взаимосвязь, те многообразные и многочисленные функциональные связи, которые делают все химические элементы единым целым.

Нет сомнений, общенаучное значение периодического закона огромно и общепризнано. Но хотелось бы отметить и то, что этот закон в силу своей универсальности и богатства содержания служит не только науке, но представляет собой неотъемлемую часть мировой культуры в самом широком смысле.

Подобно тому, как при длительном созерцании шедевра архитектуры мы обнаруживаем в нем все новые и новые детали; подобно тому, как, слушая музыкальное произведение, мы, на фоне основной мелодии, восхищаемся ритмом, деталями оркестровки, — так и при вдумчивом изучении периодического закона нельзя не восхищаться тем информативным потенциалом, который заложен в него. Периодический закон — это квинтэссенция не только химии, не только науки в целом, но и торжество человеческого разума.

Возможности периодического закона далеко не исчерпаны, да и вряд ли будут исчерпаны когда-нибудь до конца. Полностью подтвердились пророческие слова Менделеева: «...периодическому закону будущее не грозит разрушением, а только надстройки и развития обещает».

Вопросы для самоконтроля

1. Правильно ли такое определение: «химический элемент — вещество, все атомы которого имеют один и тот же заряд ядра»?
2. Рассмотрите все «за» и «против» местоположения водорода в I, VII и даже в IV группах периодической системы.
3. Постарайтесь предсказать характер изменения основных свойств при переходе от лантана к лютецию.
4. Можно ли считать, что переходные элементы — это элементы, в свойствах которых имеет место переход от металлов к неметаллам?
5. Пользуясь данными табл. 3.7 предскажите свойства франция. Отметьте при этом, какими данными не следует пользоваться и почему.

Таблица 3.7

Свойства некоторых элементов I группы

Элемент	d , кг/м ³	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К
Li	530	452	1 604
Na	970	371	1 165
K	860	337	1 039
Rb	1 530	312	974
Cs	1 900	301	963

6. Кислородные соединения кремния широко распространены в природе, а соединения серы — нет. Почему?

7. Расположенные в различных периодах некоторые элементы одной подгруппы (Zr и Hf, Nb и Ta, Mo и W, Tc и Re и др.) имеют очень близкие или равные атомные и ионные радиусы. Как это объяснить?

8. При переходе от лантана к лютецию радиусы трехзарядных ионов постепенно убывают от 0,122 до 0,1 нм. В чем причина указанного «лантаноидного» сжатия?

9. Значения первой энергии ионизации атомов элементов бора, лития, неона, бериллия, углерода, кислорода, азота и фтора равны соответственно 8,30; 5,39; 21,56; 9,23; 11,26; 13,62; 14,53 и 17,42 эВ. Можно ли из этой последовательности вскрыть проблему? Применим ли здесь принцип Паули?

Глава 4

ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ

4.1. Общие представления о химической связи

Центральной проблемой химии является установление природы химической связи, приводящей к образованию устойчивой многоатомной системы (молекулы, молекулярного иона, кристалла). Свойства молекул зависят от их состава и строения, а также от типа химической связи между атомами, образующими молекулы.

При образовании химической связи всегда выделяется энергия, и потенциальная энергия образующейся частицы (молекулы, кристалла) оказывается меньше, нежели суммарная потенциальная энергия исходных свободных атомов.

Химическая связь возникает вследствие взаимодействия электрических полей, создаваемых электронами и ядрами атомов, которые участвуют в образовании молекулы или кристалла. Поскольку при химических реакциях заряд ядра и внутренние электронные уровни не изменяются, можно заключить, что в осуществлении химической связи принимают участие наиболее подвижные электроны, располагаемые на наружном или соседнем с ним электронном уровне атома.

Важнейшими свойствами связи являются *длины связей* между атомами (межъядерные расстояния), *валентные углы* (углы, образованные в молекулах линиями, соединяющими

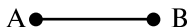
центры отдельных атомов), а также *энергии связей*, определяющие прочность молекулы.

Закономерное изменение атомных (ионных) радиусов в периодической системе влечет за собой закономерное изменение межъядерных расстояний. Например, величина последних для связей $\text{H} - \text{F}$, $\text{H} - \text{Cl}$, $\text{H} - \text{Br}$ и $\text{H} - \text{I}$ составляет (нм) 0,092; 0,128; 0,142 и 0,162 соответственно.

В случае перехода от одинарной (одиночной) связи к кратной (≥ 2) межъядерные расстояния r уменьшаются, что связано с упрочнением связи:

$$r_{\text{C}-\text{C}} = 0,154 \text{ нм}; r_{\text{C}=\text{C}} = 0,134 \text{ нм}; r_{\text{C}\equiv\text{C}} = 0,120 \text{ нм}.$$

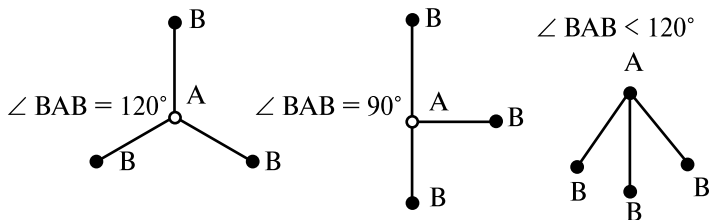
Величины валентных углов зависят от природы атомов и характера связи. Так, двухатомные молекулы типа $\text{A} - \text{A}$ (Cl_2) или $\text{A} - \text{B}$ (HCl) можно изобразить так:



Трех-, четырехатомные и более сложные молекулы могут иметь различные конфигурации. Например, трехатомная молекула имеет линейную или угловую форму:



Четырехатомные молекулы общего вида AB_3 могут быть плоскими (первые две схемы) или иметь пирамидальную форму:



Энергия разрыва связи (или энергия диссоциации) всегда положительна; энергия образования связи имеет то же значе-

ние, но с отрицательным знаком. Значения энергии разрыва связи для некоторых соединений даны ниже (кДж/моль):

$\text{C} - \text{C}$ (356), $\text{C} = \text{C}$ (598), $\text{C} \equiv \text{C}$ (813), $\text{O} - \text{H}$ (467), $\text{O} - \text{O}$ (146).

С переходом от одинарной к кратной связи (для атомов углерода) энергия разрыва связи возрастает.

Химическая связь бывает различного типа: *ковалентная (неполярная, полярная), ионная, металлическая*. Все типы химической связи имеют электрическую природу.

4.2. Ковалентная связь. Метод валентных связей

В 1916 г. американский ученый *Дж. Льюис* предположил, что химическая связь возникает путем образования электронной пары, принадлежащей одновременно двум атомам. Эта идея легла в основу современной теории ковалентной связи.

Как отмечалось выше, процесс образования молекул сопровождается выделением энергии. Следовательно, устойчивая молекула может образоваться только при условии понижения потенциальной энергии системы взаимодействия атомов.

На основе приближенных решений уравнения Э. Шрёдингера расчет минимума энергии для молекулы водорода впервые был выполнен в 1927 г. немецкими учеными *В. Гейтлером* и *Ф. Лондоном*. В результате была установлена зависимость потенциальной энергии E системы, состоящей из двух атомов водорода, от расстояния между ядрами этих атомов. При этом оказалось, что результат взаимодействия атомов зависит от того, одинаковы или неодинаковы по знаку спины взаимодействующих электронов.

Молекула водорода содержит всего четыре частицы (два ядра и два электрона), между которыми возникает шесть видов взаимодействия: отталкивание между двумя электронами и притяжение каждого из них к двум ядрам, а также отталкивание между последними. Наиболее устойчивым будет такое состояние молекулы H_2 , при котором уравниваются силы притяжения и отталкивания. Такое состояние характеризуется минимумом потенциальной энергии (энергии связи $E_{\text{св}}$) и соответствует определенной длине связи r . Согласно расчетам Гейтлера и Лондона, для молекулы водорода $E_{\text{св}} \approx 414$ кДж/моль и $r = 0,086$ нм, что хорошо совпадает с экспериментальными данными (соответственно 457,7 кДж/моль и 0,074 нм).

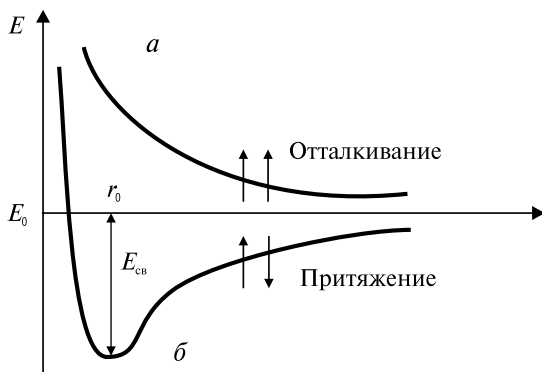


Рис. 4.1. Энергия системы, состоящей из двух атомов водорода: *а* — при одинаково направленных спинах электронов; *б* — при противоположно направленным спинах электронов

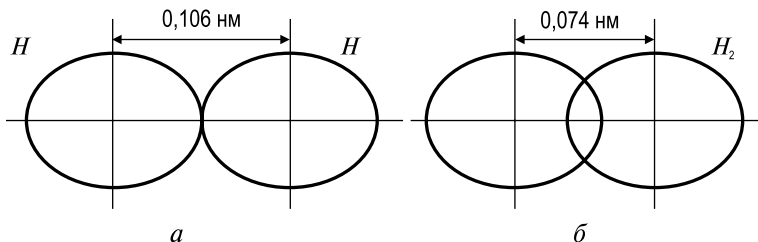


Рис. 4.2. Схема образования молекулы водорода: *а* — свободные атомы водорода; *б* — перекрывание атомных электронных облаков в молекуле водорода

В случае совпадения направления спинов (рис. 4.1, *а*) сближение атомов приводит к непрерывному возрастанию энергии, тем большому, чем меньше расстояние между ними, т. е. такой процесс энергетически невыгоден и, следовательно, химическая связь между двумя атомами не образуется. Если атомы характеризуются антипараллельными спинами (рис. 4.1, *б*), то

сближение их до определенного расстояния сопровождается уменьшением энергии системы. Минимум ее имеет место при $r = r_0$; при этом система находится в наиболее устойчивом состоянии, т. е. образуется молекула H_2 .

Дальнейшее сближение атомов ($r < r_0$) вновь приводит к возрастанию энергии тем большему, чем меньше расстояние, так как силы отталкивания между ядрами особенно увеличиваются на малых расстояниях.

Итак, в случае противоположно направленных спинов электронов атомов водорода образуется устойчивая система из двух его атомов, находящихся на определенном расстоянии друг от друга, т. е. молекула водорода H_2 . Этот процесс является результатом взаимопроникновения («перекрывания») электронных облаков, происходящего при сближении взаимодействующих атомов (рис. 4.2).

У каждого электрона в состоянии $1s$ максимальная плотность электронного облака сосредоточена в объеме радиусом 0,053 нм. Если бы электронные облака двух этих атомов не перекрывали друг друга, то длина связи составляла бы 0,106 нм (рис. 4.2, а). В действительности она равняется 0,074 нм. Следовательно, при возникновении молекулы H_2 перекрываются электронные облака атомов с образованием *молекулярного* электронного облака, что сопровождается уменьшением энергии. Молекулярное электронное облако, очевидно, располагается между центрами обоих ядер; оно характеризуется в этой области повышенной электронной плотностью. Иначе говоря, плотность отрицательного электрического заряда в межъядерном пространстве возрастает. Положительно заряженные ядра атомов притягиваются к области перекрывания электронных облаков. Силы притяжения преобладают над силами взаимного отталкивания отрицательно заряженных электронов, как следствие этого образуется устойчивая молекула.

Таким образом, химическая связь в молекуле водорода осуществляется путем образования пары электронов с противоположно направленными спинами, причем эта пара принадлежит обоим атомам. Общая пара электронов, ответственная за химическую связь, иначе называется *поделенной* парой, а возникающая связь получила название *ковалентной*.

Теория, разработанная на основе указанного механизма образования химической связи, получила название *метода валентных связей* (метод ВС).

Метод ВС основывается на следующих положениях:

1) ковалентная химическая связь осуществляется за счет электронных пар; при этом электроны, принадлежащие двум атомам, должны обладать противоположно направленными спинами. Комбинации таких двухэлектронных двухцентровых связей, отражающих электронную структуру молекулы, называют **валентными схемами**;

2) прочность ковалентной связи тем больше, чем выше степень перекрывания электронных облаков.

Могут осуществляться различные варианты перекрывания электронных облаков (рис. 4.3). Так, молекула H_2 возникает за счет спаривания внешних s -электронов, молекула F_2 — вследствие перекрывания p -электронных облаков, молекула HCl — за счет перекрывания s -электронного облака атома водорода и p -электронного облака атома хлора.

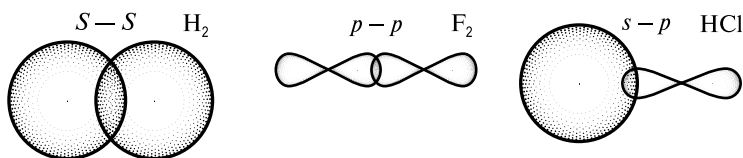


Рис. 4.3. Характер перекрывания электронных облаков при образовании ковалентных связей

Для наглядности валентных схем электроны, находящиеся во внешнем электронном слое и являющиеся партнерами в образовании ковалентной связи, обозначают точками. При этом общие для двух атомов электроны показываются точками между их химическими символами; двойная или тройная связь обозначается соответственно двумя или тремя парами общих точек. Образование молекулы H_2 можно представить так:



В данном случае атомы водорода предоставляют каждый по неспаренному электрону для образования химической связи. Такой механизм образования ковалентной связи называется **обменным**. Существует и другой механизм образования двухкомпонентной связи — **донорно-акцепторный**.

Метод валентных связей позволил дать теоретическое объяснение важнейших свойств ковалентной связи, понять строение большого числа молекул и сыграл большую роль в разработке квантово-механической теории химической связи.

4.3. Неполлярная и полярная ковалентная связь

Чисто ковалентная связь в основном осуществляется при взаимодействии одинаковых атомов с последующим образованием двухатомных молекул (H_2 , N_2 , Cl_2 и т. п.), поскольку эти атомы характеризуются одной и той же электроотрицательностью (ЭО) и в равной степени влияют на находящееся между ними электронное облако молекулы. В подобных случаях ковалентная связь называется **неполярной**, или **гомеополярной** (рис. 4.4, а). Если же соединяющиеся атомы обладают различной ЭО (табл. 3.5), то общее электронное облако смещается ближе к атому с наибольшей электроотрицательностью. Такое смещение электронного облака называется **поляризацией**. В результате односторонней поляризации «центры проявления» положительных и отрицательных зарядов в молекуле не совпадают в одной точке, поэтому между ними возникает некоторое расстояние l .

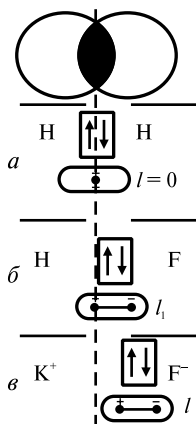


Рис. 4.4. Электронные облака молекул и их смещение

Такие молекулы называют **полярными**, или **диполями**, а связь между атомами **полярной**.

Таким образом, **полярная связь** — разновидность ковалентной связи, которая претерпела определенную одностороннюю поляризацию. Расстояние между «центрами проявления» положительных и отрицательных зарядов в молекуле называют *длиной диполя*. Длину диполя не следует отождествлять с длиной связи, поскольку «центры проявления» зарядов не совпадают с центрами ядер взаимодействующих атомов.

Смещение общего электронного облака при возникновении полярной ковалентной связи приводит к тому, что средняя плотность отрицательного электрического заряда становится выше вблизи более электроотрицательного атома и ниже вблизи менее электроотрицательного.

Вследствие этого первый атом приобретает избыточный отрицательный заряд, а второй — избыточный положительный. Эти заряды принято называть **эффективными зарядами**. В полярной молекуле хлороводорода HCl общая пара смещена в сторону более электроотрицательного атома хлора, что приводит к появлению у атома хлора эффективного отрицательного заряда, равного 0,18 заряда электрона.

У атома водорода появляется такой же по абсолютной величине эффективный положительный заряд.

Для количественной оценки степени полярности служит *электрический момент диполя* μ , который представляет собой произведение абсолютного значения эффективного заряда δ на длину диполя: $\mu = \delta \cdot l$. В СИ электрический момент диполя равен $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Иногда для удобства его выражают в дебаях D: $1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м.

В отличие от длины диполя электрический момент диполя связи является векторной величиной. Направление электрического момента диполя условно принимают от отрицательного к положительному полюсу диполя.

У неполярных молекул $l = 0$ и $\mu = 0$, т. е. они не обладают электрическим моментом диполя.

Очевидно, что молекула тем более полярна, чем больше смещена общая электронная пара к одному из атомов. Поэтому в ряду сходно построенных молекул электрический момент диполя увеличивается по мере возрастания разности электроотрицательностей атомов, образующих молекулу. Так, электрические моменты диполя молекул HCl , HBr и HI равны соответственно 3,46; 2,63 и $1,27 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1,04; 0,79 и 0,38 D), что обусловлено уменьшением разности элек-

троотрицательностей атомов при переходе от HCl к HBr и HI (табл. 3.6).



Необходимо отличать понятие «полярность связи» от полярности молекулы. Для двухатомных молекул (например, HCl) эти понятия совпадают. Что касается многоатомных молекул, то связь между атомами может быть полярной, а молекулы в зависимости от их пространственного строения могут быть как полярными, так и неполярными. Дело в том, что при наличии нескольких связей в молекуле ее электрический момент диполя равен векторной сумме электрических моментов диполей отдельных связей. В зависимости от формы молекулы, определяемой направленностью связей, суммарный электрический момент диполя отличается от электрических моментов диполя отдельных связей и для высокосимметричных молекул может быть равен нулю, хотя отдельные связи могут характеризоваться значительной полярностью. Так, например, линейная молекула CO_2 неполярна ($\mu = 0$), хотя каждая связь $\text{C} = \text{O}$ имеет значительный электрический момент диполя ($\mu = 8,9 \cdot 10^{-30}$ Кл \cdot м). Это объясняется тем, что равные по величине электрические моменты диполя связей направлены навстречу друг другу. Для несимметричных молекул электрические моменты диполя отдельных связей не компенсируют друг друга, и суммарный электрический момент диполя будет отличным от нуля. Так, в молекуле воды H_2O электрические моменты диполя каждой связи $\text{O} - \text{H}$ равны $5,26 \cdot 10^{-10}$ Кл \cdot м, однако электрический момент диполя молекулы в целом составляет $6,07 \cdot 10^{-30}$ Кл \cdot м. Важно отметить, что по величине и направлению μ в определенной степени можно судить о геометрическом строении молекулы. Например, поскольку для молекулы диоксида серы SO_2 $\mu = 5,36 \cdot 10^{-30}$ Кл \cdot м, можно предполагать, что она, подобно молекуле воды, имеет угловое строение.

Найдено, что полярность молекул заметно влияет на свойства образуемых ими веществ. Полярные молекулы так ориентируются в пространстве друг относительно друга, чтобы на наиболее близком расстоянии оказались разноименно заряженные участки диполей. Результатом такого диполь-дипольного взаимодействия является взаимное притяжение полярных молекул, приводящее, в свою очередь, к упрочнению

в жидком состоянии вещества, но сохраняются и при переходе его в пар. Ассоциаты могут представлять собой одномерные образования (цепи, кольца), двумерные плоские сетки и трехмерные пространственные структуры.

Водородная связь играет важную роль в неорганической и органической химии, что связано с распространением в природе воды и соединений со связями $O-H$. Такие ее свойства, как низкая энергия, сравнимая с энергией теплового движения, способность легко разрушаться и снова восстанавливаться при комнатной температуре, в сочетании с широкой ее распространенностью обуславливают ту огромную роль, которую она играет в биологических системах и протекании биохимических процессов.

4.5. Насыщаемость и направленность ковалентной связи.

Геометрическая структура молекул

Число ковалентных связей, образуемых данным атомом, ограничено. Оно определяется общим числом валентных электронов, использование которых для образования ковалентных связей оказывается энергетически выгодным. Таким образом, можно указать, что между валентностью и числом неспаренных электронов имеется прямая зависимость.⁴

Способность атомов участвовать в образовании ограниченного числа ковалентных связей получила название **насыщаемости**. От насыщенности ковалентной связи зависят формульный состав, массовые соотношения элементов в соединениях, расчеты по формулам и уравнениям и т. п.

Уже отмечалось, что причиной образования ковалентной связи является перекрывание валентных электронных облаков взаимодействующих атомов. Очевидно, что такое перекрывание имеет место только при определенной взаимной ориентации электронных облаков. При этом область перекрывания располагается в определенном направлении по отношению к взаимодействующим атомам, т. е. ковалентная связь обладает **направленностью**.

Согласно методу ВС, ковалентная связь направлена в сторону максимального перекрывания электронных облаков взаи-

⁴ При определении валентности элемента следует учитывать не только основное, но и возбужденное состояние атома. Так, в основном состоянии электронная конфигурация внешней оболочки атома углерода $2s^2 2p^2$. При возбуждении одного из $2s$ -электронов и переходе его на свободную $2p$ -орбиталь число неспаренных электронов внешней оболочки возрастает до четырех.

модействующих атомов. Подчеркнем, что только s -орбитали характеризуются сферической симметрией электронного облака, остальные сферически несимметричны и пространственно направлены (рис. 4.5).

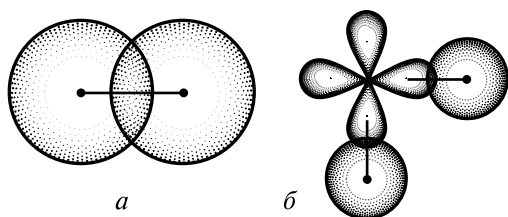


Рис. 4.5. Образование химической связи:
а — s -электронами; б — s - и p -электронами

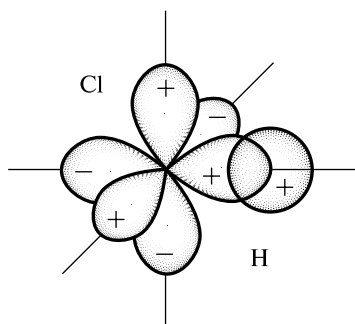


Рис. 4.6. Схема перекрывания p -электронного облака атома хлора и s -электронного облака атома водорода при образовании молекулы HCl
(«+» и «-» — знаки волновой функции)

Поэтому атомы с внешними s -электронами способны образовывать одинаково прочные связи в любом направлении; при этом все направления равнозначны. Уточним, что в молекуле водорода (рис. 4.5, а) перекрывание атомных s -электронных

облаков происходит вблизи прямой, соединяющей ядра взаимодействующих атомов (т. е. вблизи *оси связи*). Такая ковалентная связь называется **σ -связью** (*сигма-связью*). Для нее линия, соединяющая атомные ядра, является осью симметрии связывающего электронного облака.

Для p -электронов максимальное перекрывание облаков связывающих электронов происходит по направлению «восьмерок» (рис. 4.5, б). Отсюда угол между двумя связями, образованными p -электронами одного атома с s - и p -электронами двух других, теоретически должен быть равен 90° , поскольку две p -орбитали одного атома обязательно располагаются под прямым углом. Такое расположение p -орбиталей наиболее выгодно в энергетическом отношении, так как неспаренные электроны отталкиваются друг от друга.

В образовании σ -связи могут принимать участие и p -электронные облака, которые ориентированы вдоль оси связи. Так, например, в молекуле HCl (рис. 4.6) ковалентная σ -связь образуется вследствие перекрывания $1s$ -электронного облака атома водорода и $3p$ -электронного облака атома хлора. Химическая связь в молекуле F_2 (рис. 4.7) — также σ -связь; она образуется в результате перекрывания $2p$ -электронных облаков двух атомов фтора. Если же взаимодействуют p -электронные облака, ориентированные перпендикулярно оси связи (рис. 4.8), то образуется не одна, как ранее, а две области перекрывания, которые располагаются по обе стороны от этой связи. Такая ковалентная связь называется **π -связью** (пи-связью). Для нее связывающее электронное облако имеет только плоскость симметрии, проходящую через атомные ядра.

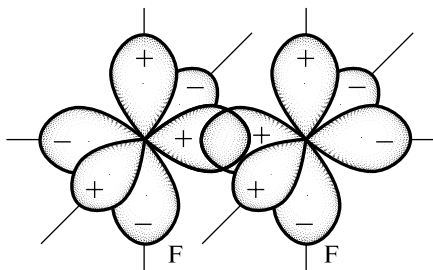


Рис. 4.7. Схема перекрывания p -электронных облаков атомов фтора при образовании σ -связи в молекуле F_2

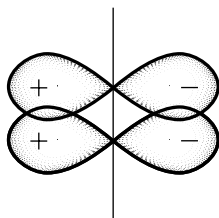


Рис. 4.8. Схема перекрывания p -электронных облаков при образовании p -связи

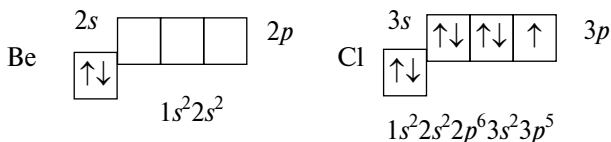
Важно отметить, что направленность ковалентной связи является тем главным свойством, которое определяет структуру молекул и химических соединений, химическое и кристаллохимическое строение вещества. Поэтому часто метод ВС называют методом **направленной валентности**.

4.6. Гибридизация атомных электронных орбиталей

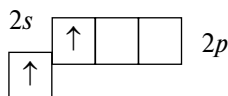
В рамках метода валентных связей *Лайнус Полинг* ввел представление о *гибридизации* атомных электронных орбиталей, согласно которому при образовании молекулы взамен исходных атомных s -, p - и d -электронных облаков возникают равноценные деформированные или гибридные электронные облака (орбитали). Последние вытянуты по направлению к соседним атомам, вследствие чего имеет место более полное перекрывание с электронными облаками этих атомов. Такая гибридизация в конечном итоге способствует уменьшению потенциальной энергии образующейся молекулы, а значит — повышению ее устойчивости. Таким образом, гибридизация атомных электронных облаков — энергетически выгодный процесс.

Рассмотрим примеры различных видов гибридизации s - и p -орбиталей.

Гибридизация одной s - и одной p -орбитали (sp -гибридизация) осуществляется, например, при образовании галогенидов бериллия, цинка, кадмия и ртути. Атомы этих элементов в нормальном состоянии имеют во внешнем слое два спаренных s -электрона:



Каждый атом галогена (в данном случае хлора) имеет один неспаренный электрон, который и принимает участие в образовании ковалентной связи. Атом указанных металлов (в данном случае бериллия) в нормальном (невозбужденном) состоянии неспаренных электронов не имеет. В результате возбуждения один из s -электронов атома Be переходит в p -состояние, в результате чего появляется два неспаренных электрона, один из которых s -электрон, а другой — p -электрон:



В результате перекрывания указанных электронных облаков с p -электронными облаками двух атомов хлора образуются ковалентные связи, т. е. молекула BeCl_2 .

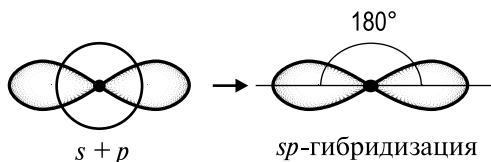


Рис. 4.9. Схема sp -гибридизации электронных орбиталей

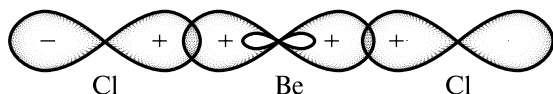


Рис. 4.10. Схема линейной молекулы BeCl_2

Гибридизация одного s -электрона и одного p -электрона приводит к образованию двух гибридных облаков, которые расположены под углом 180° (рис. 4.9). Из рисунка 4.10 видно, что sp -орбитали ориентированы в противоположных направлениях, что приводит к линейному строению молекулы. Это легко объяснить: атом бериллия подвергается sp -гибридизации и образует две гибридные связи с двумя атомами хлора. У каждого атома хлора имеется по одному неспаренному p -электрону, которые и являются валентными.

Могут иметь место и другие варианты гибридизации s - и p -атомных орбиталей, однако важно подчеркнуть, что число образующихся гибридных орбиталей всегда равно общему числу исходных атомных орбиталей, участвующих в гибридизации (рис. 4.11, 4.12).

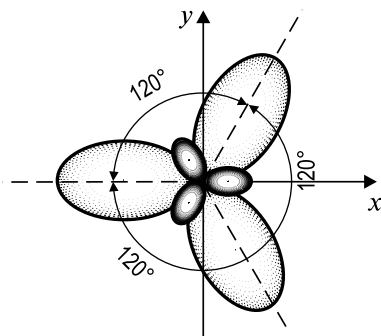
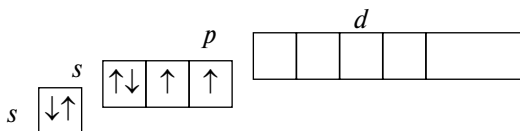
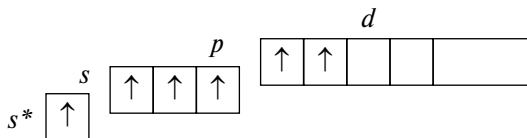


Рис. 4.11. Расположение электронных облаков при sp^2 -гибридизации

Гибридизации могут подвергаться не только s - и p -, но и d -орбитали. Так, у атома серы на внешнем слое в невозбужденном состоянии имеется 6 электронов, расположенных на s - и p -орбиталях:



При возбуждении два электрона с s - и p -орбиталей переходят на свободные d -орбитали:



Соответственно гибридизации подвергаются одно s -, три p - и два d -электронных облака. В этом случае вид гибридизации — sp^3d^2 , все гибридизованные орбитали располагаются под углом 90° , образуя геометрическую форму — октаэдр. Например, в молекуле SF_6 в центре такого октаэдра расположен атом серы, а в вершинах — атомы фтора.

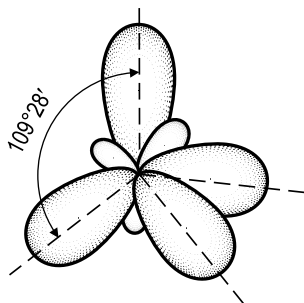


Рис. 4.12. Взаимное расположение гибридных sp^3 -электронных облаков в молекуле CH_4

Идея гибридизации в методе валентных связей исключительно плодотворна: ею определяют химическое и кристаллохимическое строение веществ, она делает равноценными неподеленные электронные пары атомов. Наконец, гибридные связи, являясь энергетически более выгодными, обладают соответственно и большей прочностью по сравнению со связями, образованными электронами отдельных s - и p -орбиталей (облаков).

4.7. Метод молекулярных орбиталей

В ряде случаев метод ВС не может объяснить природу образующихся связей или приводит к неправильным выводам о свойствах тех или иных молекул.

Известно существование весьма прочного молекулярного иона водорода H_2^+ (энергия разрыва связи более 250 кДж/моль). Однако никакой электронной пары, как вытекает из метода ВС, здесь образоваться не может, так как в составе иона H_2^+ находится лишь один электрон. Далее метод ВС рассматривает процесс образования молекулы кислорода как следствие возникновения двух общих электронных пар: $:\ddot{\text{O}}\cdot + \cdot\ddot{\text{O}}: \rightarrow :\ddot{\text{O}}::\ddot{\text{O}}:$, причем молекула O_2 не содержит неспаренных электронов. Однако установленные на практике магнитные свойства кислорода прямо указывают на наличие неспаренных электронов (их оказалось два). Отмеченные факты могут быть удовлетворительно объяснены на основе *метода молекулярных орбиталей* (метод МО), предложенного американским ученым А. Малликоном в 1930 г.

Согласно теории МО, молекулу следует рассматривать как определенную комбинацию ядер и электронов, причем каждый электрон оказывается под воздействием всех наличных атомных ядер и остальных электронов. Учитывая данное обстоятельство, квантово-механические закономерности, установленные для атома, следует перенести на более сложную систему — молекулу. В этом и состоит принцип теории МО. Следовательно, для описания молекулы необходимо определить тип ее орбиталей, их энергию и установить характер распределения электронов по орбиталям.

Состояние электронов в атоме, как известно, описывается квантовой механикой как совокупность атомных электронных орбиталей (атомных электронных облаков). Напомним, что каждая такая орбиталь характеризуется определенным набором атомных квантовых чисел. Метод МО исходит из предположения, что состояние электронов в молекуле, подобно их состоянию в атоме, может быть описано как совокупность *молекулярных электронных орбиталей* (молекулярных электронных облаков). Под молекулярной орбиталью понимается энергетическое состояние молекулы, содержащей общую пару электронов, обуславливающую ковалентную связь. Важно отметить, что каждой молекулярной орбитали соответствует определенный набор молекулярных квантовых чисел.

Молекулярное электронное облако может сосредоточиться вблизи одного из атомных ядер, которые входят в состав молекулы. Тогда электрон практически принадлежит одному атому и не принимает участия в образовании химических связей.

В ряде других случаев молекулярное электронное облако располагается в той области пространства, которая близка к двум атомным ядрам; при этом возникает *двухцентровая* химическая связь (молекула водорода). Однако в наиболее общем случае молекулярное электронное облако принадлежит одновременно нескольким атомным ядрам, тем самым возникает *многоцентровая* химическая связь. Следовательно, с точки зрения метода МО, двухцентровая связь есть частный случай многоцентровой химической связи.

Основная задача метода МО состоит в нахождении волновых функций, описывающих состояние электронов на молекулярных орбиталях. Хотя молекулярные орбитали по форме значительно сложнее атомных орбиталей, в первом приближении МО можно рассматривать как линейную комбинацию атомных орбиталей (ЛКАО). Молекулярные орбитали принято обозначать греческими буквами σ , π , δ , ϕ .

Основное положение метода МО состоит в том, что при осуществлении химической связи из n атомных орбиталей (АО) возникает такое же число молекулярных орбиталей. При этом важно подчеркнуть, что на каждой молекулярной орбитали, согласно принципу Паули, может находиться не более двух электронов с противоположно направленными спинами.

Ниже схематически показано образование молекулы водорода согласно методу МО (рис. 4.13). Из схемы видно, что из двух атомных $1s$ -орбиталей атомов водорода возникают две молекулярные орбитали, но одна из них обладает меньшей энергией, нежели энергия исходных атомов водорода E_2 ($E_1 < E_2$), а другая — большей энергией, т. е. $E_3 > E_2$. При образовании первой плотность электронного облака в межъядерном пространстве резко возрастает. Вследствие этого возникают силы притяжения положительно заряженных атомных ядер к этой области — образуется молекулярная орбиталь, которая называется *связывающей*. Поскольку область повышенной электронной плотности находится вблизи оси связи, молекулярная орбиталь относится к σ -типу. Она обозначается $\sigma^{св}1s$. Вторая образовавшаяся молекулярная орбиталь, как энергетически менее устойчивая, называется *разрыхляющей* ($\sigma^{разп}1s$). В этом случае плотность электронного облака в пространстве между ядрами практически равна нулю (она концентрируется за ядрами). Вследствие этого притяжение каждого атомного

ядра в направлении к межъядерной области пространства станет более слабым, чем в обратном направлении; поэтому возникнут силы, приводящие к взаимному отталкиванию ядер. Следовательно, химическая связь не возникает.

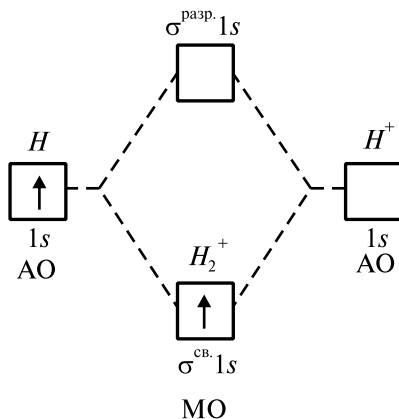
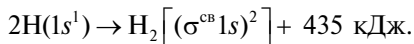


Рис. 4.13. Схема образования молекулы H_2 согласно методу МО

Образование молекулы из атомов с переходом электронов на связывающую молекулярную орбиталь сопровождается выделением энергии $\Delta E = E_2 - E_1$. Используя символы, выражающие размещение электронов на атомных и молекулярных орбиталях, процесс образования молекулы водорода можно представить схемой



В методе МО кратность связи принято определять по числу связывающих электронов, участвующих в ее образовании: два связывающих электрона отвечают простой связи, четыре электрона — двойной связи и т. д. Следовательно, с позиций метода МО в молекуле водорода, образованной двумя связывающими электронами, возникает простая связь.

Квантово-механический анализ показывает, что возникновение ковалентной связи возможно лишь в случае антипараллельных спинов непарных электронов, принадлежащих различным атомам. При параллельных спинах электронов атомы отталкиваются. В этом случае один из электронов занимает связывающую орбиталь, а другой — разрыхляющую; следовательно, ковалентная связь не осуществляется и молекула не образуется.

Естественно, что электронная плотность для обоих случаев распределяется различно (рис. 4.14).

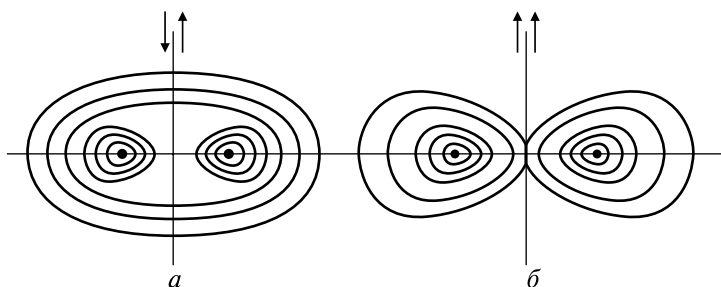


Рис. 4.14. Распределение плотности электронных облаков: *а* — при антипараллельных и *б* — при параллельных спинах электронов

При наличии электронов с антипараллельными спинами максимальная плотность молекулярного электронного облака приходится на область между обоими ядрами, и химическая связь имеет место. При параллельных спинах электронов электронная плотность молекулярного облака исчезающе мала, что фактически исключает возможность химического взаимодействия.

Если число электронов, переходящих на связывающую и разрыхляющую орбитали, одинаково, то такая молекула образоваться не может, что видно из схемы предполагаемого взаимодействия атомов гелия (рис. 4.15).

Следовательно, можно сделать вывод: **образование молекул возможно при условии, что число электронов на связывающих орбиталях больше числа их на разрыхляющих орбиталях.**

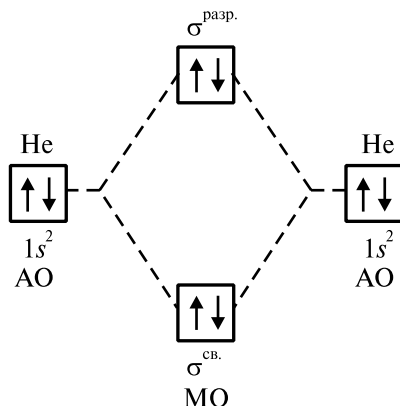
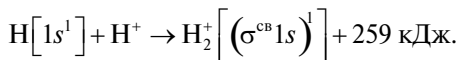


Рис. 4.15. Обоснование невозможности образования молекулы *He*

Метод МО может объяснить факт устойчивого существования молекулярного иона H_2^+ . При его образовании единственный электрон переходит с атомной орбитали $1s$ на связывающую орбиталь $\sigma^{\text{св}}1s$, что сопровождается выделением энергии. Этот процесс может быть записан так:



В молекуле кислорода (рис. 4.16) в образовании химических связей принимают участие по четыре $2p$ -электрона каждого атома. Следовательно, на молекулярные атомные орбитали переходят восемь электронов. Шесть из них занимают три связывающие МО, а два размещаются на разрыхляющих молекулярных орбиталях $\pi^{\text{разр}}2p$. Обе эти орбитали в энергетическом отношении равноценны, и электроны должны размещаться здесь в соответствии с правилом Хунда, поскольку оно справедливо и в приложении к молекулам. Вследствие этого каждую из двух орбиталей $\pi^{\text{разр}}2p$ занимает один электрон и притом так, что спины их имеют одинаковое направление. Таким образом, в молекуле O_2 присутствуют два неспаренных электрона и она парамагнитна, что и наблюдается на практике.

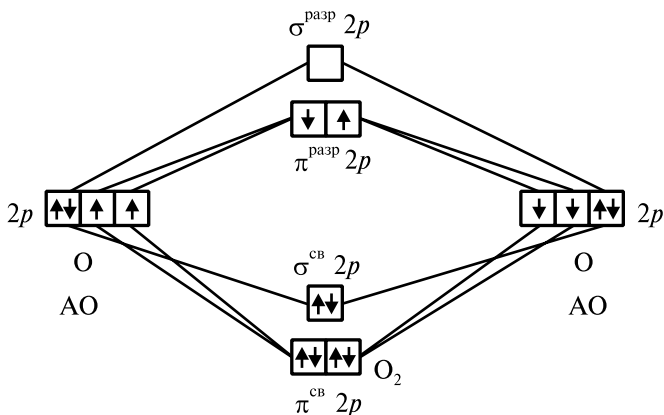
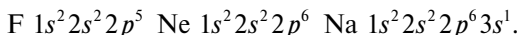


Рис. 4.16. Схема образования молекулы O_2 согласно методу МО

4.8. Ионная связь

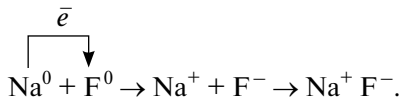
Еще в 1916 г. немецкий ученый В. Коссель предположил, что при взаимодействии двух атомов один из них отдает, а другой — принимает электроны. При этом первый атом превращается в положительно заряженный ион (*катион*), а второй — в отрицательно заряженный (*анион*). Поскольку между противоположно заряженными ионами возникают силы электростатического притяжения, образуется устойчивая молекула. В. Коссель обратил внимание на то обстоятельство, что наиболее устойчивой электронной структурой внешнего слоя является восьмиэлектронная конфигурация атомов инертных газов (ns^2np^6 , у Ne — s^2). Атомы всех других элементов имеют менее устойчивую конфигурацию: им свойственно либо отдавать избыточные электроны, либо присоединять недостающие, чтобы приобрести конфигурацию атома инертного газа, ближайшего к данному элементу в периодической системе.

Сравним электронные структуры атомов трех следующих элементов — фтора ($Z=9$), неона ($Z=10$) и натрия ($Z=11$):



Очевидно, что для приобретения конфигурации атома неона атом фтора должен присоединить один недостающий

электрон, а атом натрия отдать свой внешний электрон. Это взаимодействие отражается схемой



При этом атом фтора превращается в анион, а атом натрия — в катион, электростатическое притяжение между ними приводит к образованию ионной молекулы NaF.

Химическая связь, возникающая за счет перехода электронов от атома к атому, называется **ионной**, или **электрова- лентной**, связью. Образующиеся при этом ионы могут быть *простыми* (состоят из одного атома, как, например, катионы Na^+ , K^+ , анионы F^- , Cl^-) или *сложными* (состоят из двух или более атомов, как, например, анионы OH^- , NO_3^- , PO_4^{3-}). Простые катионы легче всего образуются из атомов элементов с низким потенциалом ионизации. К таким элементам относятся металлы главных подгрупп I и II групп. Образование простых анионов характерно для атомов типичных неметаллов, обладающих большим значением сродства к электрону. Ионная связь — это предел проявления полярности в ковалентной связи. Обнаружено, что в полной степени ионная связь не осуществляется, поскольку эффективные заряды на атомах-партнерах всегда меньше величин, рассчитанных на основании допущения наличия полностью ионных молекул.

Так, в молекуле NaCl эффективные заряды у ионов натрия и хлора составляют соответственно +0,8 и −0,8. Даже в таком предельно ионном соединении, как фторид франция FrF, эффективные заряды на ионах соответственно равны +0,94 и −0,94. Отсюда следует важный вывод: *между атомами- партнерами у элементов, резко отличающихся по своей электро- отрицательности, химическая связь сочетает в себе единство ионной и ковалентной связи, причем резкой границы между указанными типами связи нет.*

На основании электрических моментов диполей молекул можно ориентировочно принять такую градацию: $\mu = 0$ — связь неполярная ковалентная; μ от 0 до $13 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (около 4D) — полярная ковалентная и $\mu > 13 \cdot 10^{-30}$ Кл · м — ионная.

Рассмотрим наиболее существенные отличия между ионной и ковалентной связью.

Прежде всего, **ионная связь не обладает направленностью**. Это можно объяснить тем, что электрическое поле иона характеризуется сферической симметрией или, иначе говоря, оно убывает по мере увеличения расстояния одинаково в любом направлении. С другой стороны, два разноименно заряженных иона, которые притянулись друг к другу, сохраняют еще способность электростатически взаимодействовать с другими ионами. В этом заключается одно существенное различие между ионным и ковалентным типами связи: **ионная связь, в отличие от ковалентной, не обладает насыщенностью**. Отсюда следует, что к данному иону может присоединиться различное число ионов противоположного знака.

Отметим еще одно важное обстоятельство: каждый ион, будучи носителем электрического заряда, является источником электрического поля. Поэтому, взаимодействуя, противоположно заряженные ионы поляризуют друг друга. При этом наибольшее смещение испытывают при поляризации электроны внешнего слоя или внешняя оболочка. Однако поляризуемость различных ионов неодинакова: чем слабее связаны с ядром внешние электроны, тем легче поляризуется ион, тем сильнее он деформируется в электрическом поле.

Ионные соединения имеют ряд отличий от веществ, молекулы которых построены на основе ковалентной связи.

Так, отсутствие у ионной связи направленности и насыщенности определяет склонность ионных молекул к *ассоциации*, т. е. к соединению друг с другом. При высоких температурах кинетическая энергия движения молекул преобладает над энергией их взаимного притяжения, поэтому в газообразном состоянии ионные соединения существуют в основном в виде отдельных (неассоциированных) молекул. С понижением же температуры, при переходе в жидкое и особенно в твердое состояние заметно проявляется ассоциация ионных соединений. Именно поэтому все ионные соединения (например, хлорид натрия NaCl) в твердом состоянии имеют не молекулярную, а ионную кристаллическую решетку, в которой каждый ион окружен несколькими ионами противоположного знака. Поскольку все связи данного иона с соседними ионами равноценны, весь кристалл можно рассматривать как единую огромную «молекулу».

К особенностям ионных соединений можно отнести и такие: 1) более высокие температуры плавления и кипения, чем

у ковалентных соединений; 2) электрическая проводимость в расплавленном состоянии; 3) склонность растворяться в полярных жидкостях (воде).

Ряд важных особенностей свойств ионных соединений обусловлен тем, что переход электронейтральных атомов в ионное состояние есть не что иное, как резкий качественный скачок. Реакции между ионами протекают в жидкой среде почти мгновенно.

Приведем примеры. Если металлический калий весьма опасен для растений, то ион K^+ — важнейший элемент питания последних, хлор Cl_2 — ядовитый газ, ион хлора Cl^- — компонент крови, желудочного сока.

Из изложенного выше следует, что принципиального различия в механизме возникновения ковалентной, полярной и ионной связи нет. Эти виды можно отличать лишь по значениям степени поляризации электронного облака молекулы, а следовательно, по длинам диполей и величинам постоянных электрических моментов диполей.

4.9. Валентность и степень окисления

Со степенью смещения общего электронного облака в молекуле связано важное понятие **степени окисления** атома (элемента). Под ней понимают тот заряд, который возник бы на атоме, если бы электронные пары, благодаря которым он связан с другими атомами в соединении, были смещены к более электроотрицательным атомам, а электронные пары, принадлежащие одинаковым атомам, были между ними поделены.

Значение степени окисления (часто употребляют и термин *окислительное число*) соответствует числу общих электронных пар, смещенных от симметричного положения между связываемыми атомами, и может быть положительным, отрицательным и нулевым. Если общие пары оттянуты от атома данного элемента, то степень окисления его положительна. Если же электронные пары притянуты к атому данного элемента, то его степень окисления отрицательна. При строго симметричном распределении электронного облака в пространстве между атомами в молекулах простых веществ степень окисления элемента равна нулю.

Для определения степени окисления элементов в химических соединениях различного типа удобно пользоваться следующими правилами:

1. Водород в соединениях с окислительными элементами проявляет степень окисления плюс 1, а в гидридах металлов (CaH_2 , NaH и т. п.) — минус 1.

2. В большинстве соединений атомы кислорода имеют степень окисления — минус 2. Однако в соединениях со фтором она равна плюс 2 (OF_2) или плюс 1 (O_2F_2), а в пероксидах (H_2O_2) — минус 1.

3. Постоянную степень окисления в соединениях проявляют металлы главных подгрупп первой (+1) и второй (+2) групп периодической системы, а также кадмий и цинк (+2).

4. Степени окисления атомов в соединениях ионной природы равны значениям электрических зарядов соответствующих ионов. Например, в хлориде натрия NaCl степень окисления натрия равна плюс 1, а хлора — минус 1. Это обозначают арабской цифрой и соответствующим знаком над символом элемента $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{Cl}}$.

5. В молекулах сложных веществ алгебраическая сумма степеней окисления всех атомов принимается равной нулю. Исходя из этого нетрудно, например, рассчитать степень окисления серы (обозначим ее через x) в сульфате натрия Na_2SO_4 : $2(+1) + x + 4(-2)$; $x = +6$.

Направление смещения обобществленных электронов в соединениях можно определять, пользуясь таблицей электроотрицательностей элементов (табл. 3.6). Так, относительные электроотрицательности фосфора, кальция и хлора равны соответственно 2,2; 1,04 и 3,0. Поэтому в хлориде фосфора PCl_3 электроны смещены к атомам хлора и степени окисления фосфора и хлора равны +3 и -1 . Напротив, в фосфиде кальция Ca_3P_2 степень окисления фосфора составляет -3 , а кальция +2, поскольку электроотрицательность последнего ниже электроотрицательности фосфора.

Весьма важным понятием является **высшая степень окисления** элемента. Это наибольшее положительное ее значение, равное номеру группы периодической системы. Исключением являются металлы подгруппы меди, кислород, фтор, металлы семейства железа и некоторые другие элементы VIII группы. Кривая изменения высшей степени окисления в зависимости от атомного номера элемента имеет периодический характер. При этом в пределах каждого периода эта зависимость представляется сложной и своеобразной (рис. 4.17).

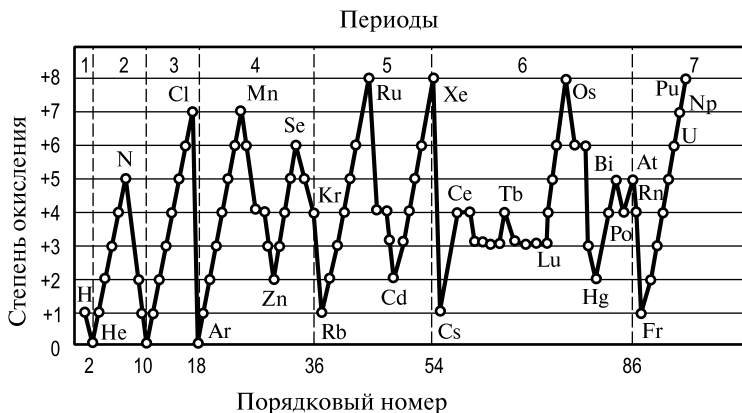


Рис. 4.17. Зависимость максимальной положительной степени окисления от порядкового (атомного) номера элемента

Наименьшее значение степени окисления элемента, которое встречается в его соединениях, называют **низшей степенью окисления**. Все остальные значения называют **средними**, или **промежуточными**. Например, для серы высшая степень окисления равна +6 (H_2SO_4 , SO_3), низшая –2 (H_2S), промежуточная +4 (H_2SO_3 , SO_2).

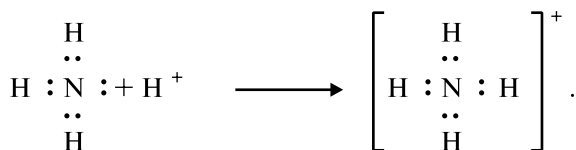
Степень окисления может быть выражена дробным числом. Например, степень окисления железа в магнитном железняке Fe_3O_4 равна $+\frac{8}{3}$, а в надпероксидах (KO_2) и озонидах (KO_3) она составляет $\frac{1}{2}$ и $\frac{1}{3}$ — для кислорода.

Не следует отождествлять степень окисления с валентностью элемента, если даже абсолютные их значения совпадают. Валентность атома, определяемая как число химических связей, которыми данный атом соединен с другими атомами, не может иметь знака (+ или –) и тем более равняться нулю. Так, у метана CH_4 и диоксида углерода CO_2 валентность углерода равна четырем, а степени окисления его равны соответственно –4 и +4.

Понятие степени окисления весьма полезно при составлении химических уравнений окислительно-восстановительных реакций.

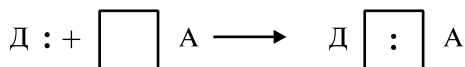
Во многих случаях ковалентные связи могут возникнуть и за счет спаренных электронов, имеющихся во внешнем электронном слое атома, т. е. за счет неподеленной пары электронов, как, например, у молекулы H_3N . Такая пара электронов также может участвовать в образовании ковалентной связи с другим атомом при условии, если во внешнем электронном слое последнего имеется свободная орбиталь. Такая свободная, т. е. не заполненная, $1s$ -орбиталь есть, например, у иона водорода H^+ .

При достаточном сближении молекулы H_3N и иона H^+ двухэлектронное облако азота притягивается лишенным электронной оболочки ионом H^+ . Вследствие этого указанная пара электронов становится общей для обоих атомов:



Можно сказать, что двухэлектронное атомное облако превратилось в двухэлектронное молекулярное облако, т. е. возникла четвертая связь $\text{N} - \text{H}$.

Рассмотренный вид химической связи носит название *донорно-акцепторной*. При этом компонент Д, предоставляющий неподеленную пару электронов, называется *донором*, а компонент А, предоставляющий свободную орбиталь, обозначаемую в схемах прямоугольником, — *акцептором*. Очевидно, что донором в приведенном примере является молекула H_3N , а акцептором — ион H^+ . В общем виде механизм образования донорно-акцепторной связи может быть представлен схемой



Вследствие вовлечения в координативную связь неподеленных пар электронов и свободных орбиталей число химических связей у атома превышает его возможную максимальную валентность. Действительно, в молекуле H_3N последняя равна 3, а в образовавшемся комплексном ионе имеется 4 связи $\text{N} - \text{H}$, причем они равноценны.

4.10. Металлическая связь

Атомы элементов металлов характеризуются важной особенностью: у них валентных электронов намного меньше, чем свободных орбиталей. Поэтому электроны могут переходить с одной орбитали на другую. Рассмотрим это на примере натрия.

Строение электронной оболочки атома натрия выражается формулой $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Атом натрия имеет три орбитали, но всего один валентный электрон на внешнем энергетическом уровне, слабоудерживаемый в атоме из-за небольшой энергии ионизации. Все орбитали и единственный электрон внешнего уровня предоставляются атомами натрия на образование химической связи. Это и дает возможность электронам в металле свободно перемещаться, переходить с одной орбитали на другую. Такие подвижные электроны, как бы принадлежащие всем атомам одновременно, называются *обобществленными*, или *электронным газом*.

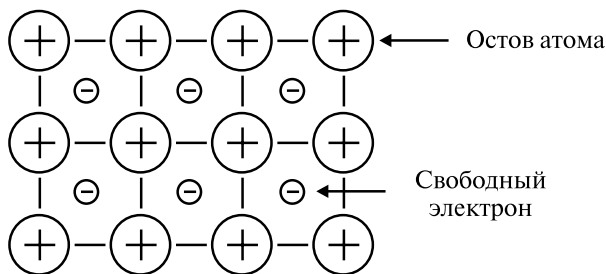


Рис. 4.18. Схематическое изображение металлической решетки

Таким образом, в узлах металлической решетки (рис. 4.18) располагаются уже не нейтральные атомы, а фактически положительно заряженные частицы, т. е. атомы⁵, не удерживающие своих валентных электронов. Связь между этими «узловыми» частицами (или остовами) осуществляется посредством свободно перемещающихся между ними электронов. Суммарный заряд последних соответствует общей сумме зарядов «узловых» частиц.

⁵ В последнее время используется понятие «остов атома», под которым понимают ядро и все законченные электронные уровни. Обмен электронами сообщает остову атома положительный потенциал, хотя остов нельзя, очевидно, отождествлять полностью с катионом.

Металлическая связь является *нелокализованной*, т. е. не имеет определенной направленности, поскольку в образовании этой связи принимают участие все атомы кристалла металла.

Очевидно, что между ковалентной связью и металлической имеется сходство: они основаны на принципе обобществления валентных электронов. Однако если в случае ковалентной связи обобществляются валентные электроны лишь двух соседних атомов, то в металлической обобществленные электроны обслуживают весь кристалл. Это означает, что металлическая связь не проявляет насыщенности, характерной для ковалентной связи. В этом отношении металлическая связь приближается к ионной. Такие характерные свойства металлов, как электро- и теплопроводность, термоэлектронная эмиссия, пластичность и прочие, обусловлены именно высокой подвижностью обобществленных электронов.

Установлено, что в паро- и газообразном состояниях атомы металлов связаны между собой только ковалентной связью. Металлическая связь отличается, как правило, высокой прочностью, поэтому многие металлы характеризуются твердостью, тугоплавкостью и малой летучестью.

Из известных на сегодняшний день элементов 75 образуют металлические решетки. Можно приближенно указать линию в периодической системе, которая отделяет металлы от других элементов: Be и B, Al и Si, Ga и Ge, Sb и Te, Po и At. Такие же элементы, как ртуть, галлий, олово, сурьма, висмут, теллур и полоний, имеют не типичные для металлов решетки переходного характера.

Вопросы для самоконтроля

1. Несмотря на взаимное отталкивание электронных орбиталей атомов, последние все же притягиваются и образуют молекулу? Дайте подробное объяснение.

2. В какой молекуле — Cl_2 или HCl — связь прочнее? От какой молекулы легче оторвать электрон или, иначе, у какой молекулы более низкая энергия ионизации?

3. Значения углов между связями *элемент — водород* в молекулах Na_2SO_4 , F_2O , NH_3 , H_2O , C_2F_4 и NF_3 составляют 120; 101,5; 107; 104,5; 114 и 102° соответственно. Можно ли установить закономерность из этих данных? Дайте объяснение.

4. Физические свойства некоторых веществ весьма различного химического характера (например, CO и N₂, CO₂ и N₂O) очень близки. Чем это объяснить?

5. Электрические моменты диполей молекул CO₂ и CS₂ равны нулю. Объясните, почему электрический момент диполя молекулы COS довольно высок: около $6,6 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1,98 D)?

6. Почему при обычных условиях: а) вода — жидкость, а сероводород — газ; б) фтороводород — жидкость, а HCl, HBr, HI — газы?

7. В молекуле P₄ атомы фосфора расположены в вершинах правильного тетраэдра. Каково состояние гибридизации электронных орбиталей фосфора?

8. Молекулы NH₃ и NF₃ имеют одинаковые геометрические конфигурации, однако их электрические моменты диполей сильно различаются: 4,99 и $0,67 \cdot 10^{-30}$ Кл · м (1,5 и 0,2 D) соответственно. Найдите этому объяснение.

9. Почему частица H₂⁺, содержащая только один электрон связи, более стабильна, чем молекула H₂, в которой связь образована двумя спаренными электронами?

10. Существование молекулы H₃ еще дискутируется, в то время как ион H₃⁺ обнаружен. Чем можно объяснить большую устойчивость иона по сравнению с молекулой?

Глава 5

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

5.1. Агрегатное состояние

Расстояние между частицами, а также характер взаимодействия между ними определяют нахождение вещества в определенном агрегатном состоянии — твердом, жидком, газообразном или плазменном.

При достаточно низкой температуре вещество находится в *твердом состоянии*, за исключением гелия, который при атмосферном давлении остается жидким даже при 0 К. В твердом веществе расстояния между частицами имеют порядок размера самих частиц.

Движение частиц, составляющих кристаллы, весьма ограничено. Силы, действующие между частицами, удерживают их вблизи равновесных положений. Этим объясняется наличие у кристаллических тел собственной формы и объема и большое сопротивление сдвигу.

При плавлении твердые вещества переходят в жидкость. По структуре *жидкое вещество* отличается от кристаллического тем, что не все частицы находятся друг от друга на таких же расстояниях, что и в кристаллах, часть молекул отдалена друг от друга на большие расстояния (рис. 5.1).

Твердое и жидкое состояния часто объединяют общим термином — *конденсированное состояние*.

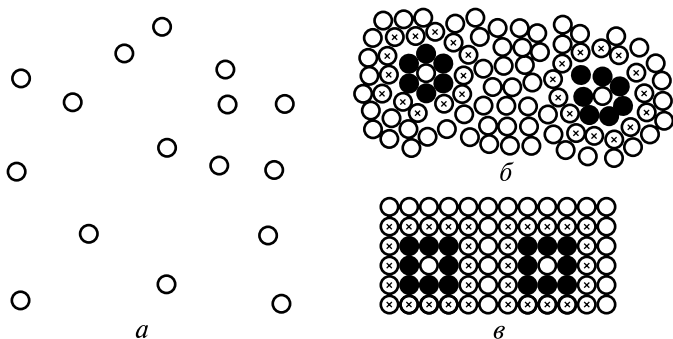


Рис. 5.1. Расположение молекул: *а* — газ; *б* — аморфное тело; *в* — твердое вещество (кристалл)

При испарении (кипении) жидкое вещество переходит в *газообразное состояние*. В этом состоянии частицы находятся на расстояниях, значительно превышающих их размеры, поэтому силы взаимодействия между ними очень малы и частицы могут свободно перемещаться. Если в кристалле все частицы образуют единый агрегат, а в жидкости много крупных агрегатов, то в газах могут встречаться лишь частицы, состоящие из 2—5 молекул, причем их число обычно сравнительно невелико. Средняя кинетическая энергия частиц газа значительно больше их средней потенциальной энергии. Поэтому силы притяжения между ними недостаточны для того, чтобы удерживать их друг возле друга.

Для твердых тел характерно два основных состояния: аморфное и кристаллическое. *Аморфным* называется состояние, при котором тела не имеют *регулярного строения*, могут принимать любую форму и характеризуются *изотропностью*, т. е. одинаковыми свойствами (механическими, оптическими, электрическими, магнитными и др.) независимо от направления. Отсюда — и название «аморфный», что означает «бесформенный».

Строение тел в аморфном состоянии сходно со строением жидкостей, но для первых характерны большая вязкость и некоторая упорядоченность (рис. 5.1, *б*) частиц, расположенных в непосредственной близости друг от друга (ближний порядок).

Если газу сообщить столь большую энергию, что от его молекул начинают отрываться электроны, то в предоставленном ему пространстве будут накапливаться положительно и отрицательно заряженные частицы. Происходит *термическая ионизация*, в результате которой газ становится проводником электричества, переходя в *плазменное состояние*. Между плазмой и газом нет резкого различия. Но оно возникает, как только вещество попадает в электрическое или магнитное поле, в этом случае движение частиц в плазме становится упорядоченным.

Рассмотрим более подробно жидкое состояние, так как именно оно характерно для многих химических процессов. Жидкое состояние является промежуточным между газообразным и кристаллическим. По одним свойствам жидкости близки к газам, по другим — к твердым телам. С газами жидкости сближает прежде всего их изотропность и текучесть; последняя обуславливает способность жидкости легко изменять внешнюю форму. Однако высокая плотность и малая сжимаемость жидкостей приближают их к твердым телам.

Способность жидкостей легко изменять свою форму говорит об отсутствии в них жестких сил межмолекулярного взаимодействия. В то же время низкая сжимаемость жидкостей, обуславливающая способность сохранять постоянный при данной температуре объем, указывает на присутствие все же значительных сил взаимодействия между частицами.

Для каждого агрегатного состояния характерно свое соотношение между потенциальной и кинетической энергиями частиц вещества. У твердых тел средняя потенциальная энергия частиц больше их средней кинетической энергии. Поэтому в твердых телах частицы занимают определенные положения друг относительно друга и лишь колеблются около этих положений. Для газов соотношение энергий обратное, вследствие чего молекулы газа всегда находятся в состоянии хаотического движения и силы сцепления между ними практически отсутствуют, поэтому газ занимает весь предоставленный ему объем. В случае жидкостей кинетическая и потенциальная энергии частиц приблизительно одинаковы, т. е. частицы связаны друг с другом, но не жестко. Поэтому жидкости текучи, но имеют постоянный при данной температуре объем.

В результате применения к жидкостям методов структурного анализа было установлено, что по структуре они подобны аморфным телам. В большинстве жидкостей наблюдается

ближний порядок — число ближайших соседей у каждой молекулы и их взаимное расположение приблизительно одинаковы во всем объеме данной жидкости.

Степень упорядоченности частиц у различных жидкостей различна. Кроме того, она изменяется при изменении температуры. При низких температурах, незначительно превышающих температуру плавления данного вещества, степень упорядоченности расположения частиц данной жидкости велика. С ростом температуры она падает и по мере нагревания свойства жидкости все больше и больше приближаются к свойствам газа. При достижении некоторой (критической) температуры различие между жидкостью и газом исчезает.

Вследствие сходства во внутренней структуре жидкостей и аморфных тел последние часто рассматриваются как жидкости с очень высокой вязкостью, а к твердым телам относят только вещества в кристаллическом состоянии. Уподобляя аморфные тела жидкостям, следует, однако, помнить, что в аморфных телах, в отличие от обычных жидкостей, частицы имеют незначительную подвижность — такую же, как в кристаллах.

В отношении внутреннего строения различие между кристаллическим и аморфным состояниями вещества состоит в следующем. Упорядоченное расположение частиц в кристалле, отражаемое элементарной ячейкой, сохраняется на больших участках кристаллов, а в случае хорошо образованных кристаллов — во всем их объеме. В аморфных телах упорядоченность в расположении частиц наблюдается только на очень малых участках. Кроме того, в ряде аморфных тел даже эта местная упорядоченность носит лишь приблизительный характер. Это различие можно коротко сформулировать следующим образом: структура кристаллов характеризуется *дальним порядком*, структура аморфных тел — *ближним порядком*.

Аморфное состояние характерно, например, для силикатных стекол, а некоторые вещества могут находиться как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Например, диоксид кремния SiO_2 встречается в природе в виде хорошо образованных кристаллов кварца, а также в аморфном состоянии (минерал кремнезем). При этом кристаллическое состояние всегда более устойчиво. Поэтому самопроизвольный переход вещества из кристаллического состояния в аморфное невозможен, а обратное превращение — самопроизвольный переход из аморфного состояния в кристаллическое — возможно

и иногда наблюдается. Примером такого превращения служит *растеклование* — самопроизвольная кристаллизация стекла при повышенных температурах, сопровождающаяся его разрушением.

5.2. Межмолекулярные взаимодействия

В обычных условиях атомы и молекулы не существуют индивидуально, поскольку всегда являются составными частями более сложной организации вещества в том или ином агрегатном состоянии.

Агрегатное состояние вещества определяется соотношением между силами притяжения и отталкивания. Силы сцепления (или притяжения) между молекулами носят название *ван-дер-ваальсовых сил* по имени голландского ученого И.Д. Ван-дер-Ваальса. Указанные силы зависят прежде всего от расстояния между центрами взаимодействующих молекул. Так, на больших расстояниях ван-дер-ваальсовы силы ничтожно малы. Поэтому газы, находящиеся под действием давления, близкого к нормальному, характеризуются фактическим отсутствием взаимодействия между молекулами. Для больших давлений силы межмолекулярного взаимодействия необходимо учитывать.

Молекулы газа, как известно, находятся в постоянном движении и среднее расстояние между ними значительно больше, чем в жидких и твердых веществах. Столкнувшиеся молекулы из-за малых значений ван-дер-ваальсовых сил и большой кинетической энергии движения тотчас же разлетаются. Энергия межмолекулярного взаимодействия невелика (8–10 кДж/моль) и в 10–100 раз меньше энергии химического взаимодействия между молекулами.

В жидкости ван-дер-ваальсовы силы проявляются в большей степени, поскольку расстояния между молекулами меньше, чем в газе. В отличие от газа молекулы жидкости не совершают беспорядочных движений, так как их тепловая энергия удерживает их в сфере действия ван-дер-ваальсовых сил ($\sim 10^{-7}$ см или 1 нм). Для жидкости характерна частично упорядоченная структура, когда часть молекул в ней сохраняет определенное пространственное расположение, объединившись в некоторый ассоциат. В результате теплового движения молекул одни микрокристаллиты могут разрушаться,

а другие — создаваться. С понижением температуры жидкости улучшаются условия для создания микрокристаллитов. При низких температурах жидкости имеют более упорядоченную структуру, приближающуюся к структуре твердого тела. В твердых телах поступательное движение молекул отсутствует и поэтому частицы могут совершать лишь колебательные движения около определенных центров равновесия.

Молекулы, как ранее указывалось, могут быть отнесены к трем основным типам: неполярные, полярные и ионные. Так как последние два типа отличаются друг от друга лишь величиной электрического момента диполя μ , их можно объединить под общим названием «полярные». Тогда возможны следующие сочетания двух взаимодействующих молекул А и В: 1) полярная — полярная; 2) полярная — неполярная и 3) неполярная — неполярная. Первый тип взаимодействия называется **ориентационным взаимодействием**. Оно заключается в том, что в результате взаимодействия дипольных молекул А и В последние ориентируются друг относительно друга таким образом, чтобы положительный конец диполя В притягивал отрицательный конец диполя А (рис. 5.2, а). Процесс ориентации протекает до тех пор, пока силы притяжения противоположно заряженных концов диполей А и В не уравниваются силами отталкивания; последние, как известно, возрастают по мере уменьшения расстояния между центрами полярных молекул.

При ориентационном взаимодействии уменьшается потенциальная энергия, что говорит об образовании связи между молекулами. Очевидно, что чем полярнее молекулы, тем выше энергия ориентационного взаимодействия.

Второй тип взаимодействия — **индукционное**. В неполярной молекуле ($\mu = 0$) электрическое поле полярной молекулы может индуцировать, т. е. навести диполь с моментом больше нуля, и неполярная молекула станет полярной. Между постоянным диполем молекулы А и индуцированным диполем молекулы В осуществляется взаимодействие (рис. 5.2, б). Установлено, что индукционное взаимодействие определяется как напряженностью электрического поля полярной молекулы, так и поляризуемостью неполярной молекулы. Поскольку поляризовать друг друга могут и две полярные молекулы, индукционное взаимодействие может не только сопутствовать ориентационному, но и усиливать его.

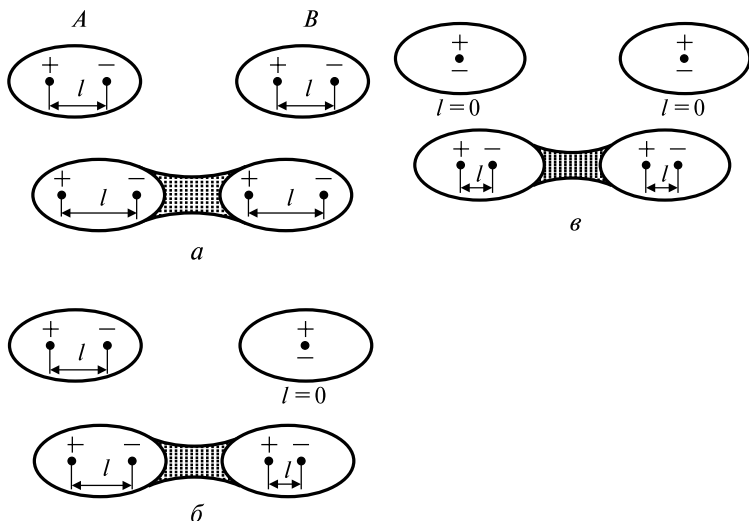


Рис. 5.2. Схемы межмолекулярного взаимодействия: а — ориентационное; б — индукционное; в — дисперсионное

Когда взаимодействуют две неполярные молекулы, имеет место **дисперсионное взаимодействие**. В одной из молекул (например, А) может на мгновение возникнуть незначительный электрический момент диполя, который, в свою очередь, индуцирует электрический момент в соседней молекуле В (рис. 5.2, в). Между этими диполями и возникает слабое дисперсионное взаимодействие. Оно тем больше, чем легче поляризуется молекула и чем меньше расстояние между взаимодействующими молекулами. Рассмотренный тип взаимодействия лежит в основе процесса сжижения благородных и двухатомных элементарных газов, у которых молекулы не имеют электрического момента диполя.

Для реальных молекул установить какой-либо единственный тип взаимодействия невозможно; на практике обычно проявляются все три типа. Суммарная энергия притяжения между молекулами $E_{\text{общ}}$ является суммой энергии ориентационного E_o , индукционного $E_{\text{и}}$ и дисперсионного $E_{\text{д}}$ типов взаимодействия: $E_{\text{общ}} = E_o + E_{\text{и}} + E_{\text{д}}$. Из таблицы 5.1 следует, что наименьшей составляющей является индукционное взаимодействие.

Таблица 5.1

Относительное значение межмолекулярных сил^{*)}

Вещество	Относительный μ_p	Силы, %		
		ориентационные	индукционные	дисперсионные
CH ₄	0	0	0	100
H ₂	0	0	0	100
HI	0,21	0,1	0,4	99,5
HBr	0,44	3,3	2,2	94,5
HCl	0,56	14,4	4,2	81,4
NH ₃	0,80	45,0	5,3	49,7
H ₂ O	1,00	76,9	4,1	19,0

^{*)} μ_p — для H₂O принимается равным 1.

Между малополярными или неполярными молекулами (в табл. 5.1 — CH₄, H₂ и HI) действуют в основном дисперсионные силы. Чем больше собственный дипольный момент, тем больше ориентационные силы взаимодействия между ними.

5.3. Кристаллическое состояние вещества

Большинство веществ в твердом состоянии имеет кристаллическое строение. В этом можно убедиться, расколов кусок и рассмотрев полученный излом. Обычно на изломе, например, таких веществ, как сахар, сера, металлы, хорошо заметны расположенные под разными углами мелкие грани кристаллов, поблескивающие вследствие различного отражения ими света. Если кристаллы очень малы, кристаллическое строение вещества можно установить только при помощи микроскопа.

Минералы, образующие земную кору, находятся в кристаллическом состоянии. Практически все химические соединения кристаллизуются при определенных условиях. Даже белки, представляющие собой сложные макромолекулы, можно получить в виде кристаллов. Отметим, что развитие структурных методов исследования с каждым годом сокращает число веществ, которые следует отнести к аморфным. Размеры и вес кристаллов изменяются в широких пределах — от мельчайших зерен графита, правильную форму которых можно обнаружить

лишь на рентгеновских снимках, до огромных (десятки тонн) природных кристаллов лепидолита.

Более или менее правильная геометрическая форма является важным, но не единственным признаком кристаллической структуры.

Один из главных признаков кристаллического состояния вещества состоит в наличии **анизотропии**. Ее сущность заключается в том, что кристалл в различных направлениях обладает неодинаковыми свойствами (векториальность в свойствах кристаллов). Это такие свойства, как твердость, тепло- и электропроводность, коэффициент теплового расширения и т. д. Например, если из кубического кристалла хлорида натрия вырезать два бруска — один перпендикулярно к граням куба, другой по диагонали одной из граней — и испытать их на разрыв, то при этом обнаружится, что для разрыва второго бруска потребуется сила, почти в два раза большая, нежели для разрыва первого бруска. Анизотропия ярко проявляется и в других свойствах кристаллов (пьезоэлектрический и пирозлектрический эффекты, лучепреломление и др.).

Вторая важная особенность кристаллических веществ заключается в их способности к **самоогранке**. Так, при постепенном выпаривании водного раствора хлорида натрия это вещество выделяется в виде кристаллов с четко выраженными плоскими гранями. Способность самоограняться ярко проявляется при образовании снежинок зимой из воды, находящейся в воздухе в парообразном состоянии, при этом их форма отличается удивительным разнообразием. Напротив, аморфное вещество, например столярный клей, выделяется из раствора либо в виде бесформенных комочков, либо в виде листочков.

Третья особенность кристаллических веществ — их **спайность**. Например, кристалл хлорида натрия, скажем, в форме куба при ударе распадается на более мелкие кристаллики, которые ограничены плоскостями, пересекающимися между собой под определенным углом. Напротив, аналогичное по форме стекло (аморфное вещество) при ударе распадается на кусочки случайной формы, которые ограничены разнообразными кривыми поверхностями.

Наконец, в отличие от аморфных, для кристаллических веществ характерна определенная температура плавления или отвердевания вещества. Она является константой для каждого

данного кристаллического соединения. Например, температура плавления карбида титана TiC составляет $3140^{\circ}C$. У аморфных веществ с повышением температуры происходит вначале их размягчение, а затем постепенно при повышении температуры они переходят в жидкое состояние. Следовательно, для аморфного вещества (например, воска) существует некоторая температурная область (в пределах нескольких десятков градусов) перехода его из твердого в жидкое состояние. Для других аморфных веществ (например, стекла) этот температурный интервал размягчения может достигать нескольких сотен градусов.

В связи с отсутствием определенной температуры плавления аморфные тела обладают и другой особенностью: многие из них подобно жидкостям текучи, т. е. при длительном действии сравнительно небольших сил постепенно изменяют свою форму. Например, кусок смолы, положенный на плоскую поверхность, в теплом помещении за несколько недель растекается, принимая форму диска.

Ныне аморфные вещества рассматриваются как переохлажденные жидкости, внутреннее трение (вязкость) которых достигает величин, в триллионы раз больших, чем, например, у воды. Любопытно, что многие аморфные вещества (то же стекло) содержат зародыши кристаллов, чрезвычайно малых размеров (около 10^{-7} – 10^{-6} см или 1–10 нм). Дальнейшее их развитие при охлаждении вещества затормаживается вследствие быстро нарастающей вязкости.

Кристаллические тела представляют собой более или менее одиночные *монокристаллы* или сростки большого числа кристаллов — *поликристаллы*. Монокристалл можно получить из жидкой фазы постепенно, выращивая его вокруг единичного зародышевого центра.

Внешняя форма законченного кристалла зависит от условий его зарождения и роста. При отклонении этих условий от благоприятных образуются кристаллические тела, в большей или меньшей степени отличающиеся от монокристаллов, которые типичны по внешнему виду для данного вещества. Это, например, имеет место при быстром застывании металлического слитка: возникающие во множестве центры кристаллизации способствуют зарождению кристалликов, которые сталкиваются друг с другом при их росте, препятствуя тем самым правильному формированию каждого из них. Вследствие вы-

шеизложенного внешняя геометрическая форма кристаллов одного и того же вещества может быть самой разнообразной, далеко не соответствующей типичной форме монокристаллов соответствующего вещества. Тем не менее все кристаллические формы подчиняются закону постоянства граничных углов: *как бы неравномерно ни происходило развитие кристалла, каков бы ни был внешний облик кристаллов данного вещества, углы между его гранями всегда имеют строго определенную величину, характерную для любых кристаллов этого вещества*. Например, углы между аналогичными гранями кристалла кварца любого образца, любой внешней формы всегда будут равны $38^{\circ}13'$.

В целом кристаллическая структура твердого вещества определяется тремя факторами:

- химическим составом вещества, т. е. природой и числом атомов;
- размерами этих атомов, ионов и молекул;
- природой сил, удерживающих эти частицы в решетке: ковалентная, электровалентная и металлическая связи, ван-дер-ваальсовы силы.

5.4. Элементы симметрии и классификация кристаллических форм

Важнейшая особенность кристалла состоит в том, что он является симметричной фигурой: ее отдельные части можно полностью совместить друг с другом либо зеркальным отражением, либо поворотом. В кристаллах различают следующие основные элементы симметрии.

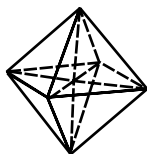
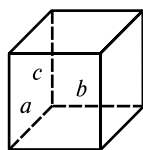
Плоскость симметрии — воображаемая плоскость, которая делит кристалл на две части так, что одна из частей является зеркальным отражением другой.

Ось симметрии — линия, при вращении вокруг которой на 360° кристалл некоторое число раз может совместиться с самим собой (в кристалле может быть несколько осей симметрии).

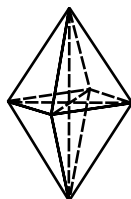
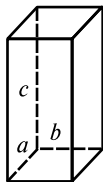
Определенное расположение частиц в пространстве, которое обуславливает структуру данного кристалла, называется **пространственной кристаллической решеткой**.

Частицы в разных пространственных решетках расположены различно, однако закономерность их расположения сохраняется во всех кристаллах. Принадлежность кристалла

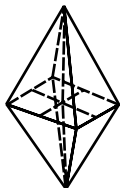
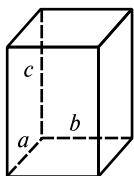
к той или иной системе (сингонии) обусловлена относительной величиной и расположением координатных осей, мысленно проводимых внутри кристалла (рис. 5.3).



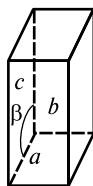
Кубическая
 $a = b = c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



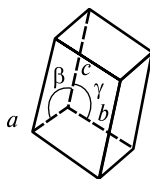
Тетрагональная
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



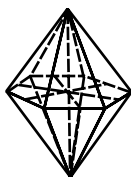
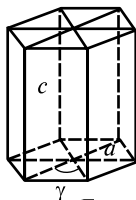
Орторомбическая
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Моноклинная
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \gamma = 90^\circ$
 $\beta \neq 90^\circ$



Триклинная
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$



Гексагональная
 $a = b \neq c$
 $\alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$



Ромбическая
 $a \neq b \neq c$
 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Рис. 5.3. Основные кристаллические системы (сингонии)

К простейшей кубической сингонии относятся многие металлы, алмаз, хлориды калия и натрия, сульфид цинка (сфалерит) и другие — всего около 8% всех известных кристаллов.

В *тетрагональной* сингонии кристаллизуется около 5% известных веществ, в том числе олово, диоксид олова, некоторые соли сурьмы и другие вещества.

К *орторомбической* сингонии относится около 28% кристаллов, например нитрат калия, сульфаты калия и свинца, сера и другие вещества.

В *моноклинной* сингонии кристаллизуется около 42% известных кристаллов, например хлорат калия, сульфат натрия, сахар и другие вещества.

К *триклинной* системе относится около 10% известных кристаллов, например медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и другие вещества.

К *гексагональной* сингонии принадлежит около 7% кристаллов, например сульфид ртути, сульфид цинка (вюртцит), диоксид кремния, нитрат натрия, лед и другие вещества.

Важно подчеркнуть, что по кристаллической структуре вещества можно установить его химический состав. Такой принцип положен в основу одного из физико-химических методов анализа — *кристаллохимического анализа*.

Наименьшая часть пространственной решетки, которая отображает форму всей кристаллической структуры данного тела, называется *элементарной ячейкой кристалла*, а вершины последней — *узлами*. В этих узлах располагаются те частицы, из которых построен кристалл, т. е. молекулы, атомы или ионы. В каждой элементарной ячейке содержится определенное число частиц, которые составляют данный кристалл.

5.5. Энергия и типы кристаллической решетки

Одной из важнейших характеристик кристаллов является энергия решетки U , выражаемая в кДж/моль.

Энергия кристаллической решетки — это та энергия, которая выделялась бы при образовании 1 моль кристаллов данного вещества из частиц, составляющих его решетку, если бы указанные частицы первоначально находились в состоянии идеального газа при той же температуре, при которой протекает процесс кристаллообразования. Энергия решетки может быть также измерена той работой, которую надо было бы затратить на разрыв всех механических связей в моле кристаллического вещества с последующим удалением на расстояние, при котором силы взаимодействия между частицами становятся

практически незаметными (по абсолютным размерам это порядка долей единиц нанометра). Например, энергия кристаллической решетки иодида калия составляет 623,4 кДж/моль. Величина U определяет упругость твердого тела, его прочность, твердость, летучесть и другие характеристики.

Важным параметром, который характеризует кристалл, является наименьшее расстояние между центрами двух соседних частиц в его элементарной ячейке, называемое *константой решетки*. Рентгеноструктурный анализ позволяет достаточно точно определять расстояние между центрами смежных частиц, т. е. устанавливать величину константы решетки.

Следует указать, что энергия кристаллической решетки в значительной степени зависит от типа связи между частицами, при этом различные типы связи проявляются как следствие того, из каких частиц (молекул, атомов, ионов) построен данный кристалл. По указанному признаку различают основные типы кристаллических решеток: молекулярные, атомные (или гомеополярные), металлические и ионные (или гетерополярные).

Молекулярная решетка. Ряд веществ образует кристаллы, в узлах пространственной решетки которых расположены полярные или неполярные молекулы, связанные между собой относительно слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Поэтому кристаллы с такими решетками обычно обладают низкими температурами плавления, большой летучестью и способностью к сублимации, т. е. переходу из твердого в парообразное состояние, не плавясь (табл. 5.2). Примером может служить твердый диоксид углерода (сухой лед), строение элементарной ячейки которого представлено на рис. 5.4. Атомы углерода образуют кубическую решетку с центрированными гранями; атомы кислорода расположены от них по обе стороны на отрезках прямых, которые определенным образом ориентированы относительно ребер элементарной кубической решетки.

Решетки из полярных молекул образуют следующие вещества в кристаллическом состоянии: HF, HCl, H₂O, H₂S, NH₃, P₂O₅, SO₃ и другие.

Атомная (гомеополярная) решетка. В узлах такой решетки расположены атомы элементов, которые связаны между собой гомеополярной (ковалентной) связью. Атомная решетка характерна для алмаза, графита, бора, кремния, карборунда SiC, нитрида бора BN и других веществ.

Таблица 5.2

Типы кристаллических решеток твердых веществ и их свойства

Свойства	Тип кристаллической решетки			
	молекулярная	ионная	атомная	металлическая
1	2	3	4	5
Частицы, находящиеся в узлах решетки	Молекулы	Катионы и ионы	Атомы	Атомы и положительно заряженные ионы металлов («остовы»)
Характер связи между частицами кристалла	Силы межмолекулярного взаимодействия (в т. ч. водородные связи)	Электростатические ионные связи	Ковалентные связи	Металлическая связь между ионами металлов и свободными электронами
Прочность связи	Слабая	Прочная	Очень прочная	Разной прочности
Отличительные физические свойства веществ	Легкоплавкие, небольшой твердости, многие растворимы в воде, способны к сублимации	Тугоплавкие, твердые, многие растворимы в воде. Растворы и расплавы проводят электрический ток (проводники II рода)	Очень тугоплавкие, очень твердые, практически не растворимы в воде	Разнообразны по свойствам; имеют металлический блеск; обладают электропроводностью (проводники I рода) и теплопроводностью
Примеры веществ	Йод I_2 , лед H_2O , «сухой лед» (твердый CO_2)	Хлорид натрия $NaCl$, гидроксид калия KOH , нитрат бария $Ba(NO_3)_2$	Алмаз C , кремний Si , карборунд SiC	Калий K , серебро Ag , цинк Zn

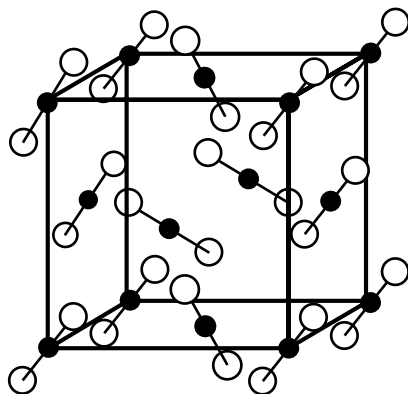


Рис. 5.4. *Элементарная ячейка кристалла CO_2 — кубическая решетка: черные шары — атомы углерода (они занимают узлы гранецентрированного куба), светлые шары — атомы кислорода*

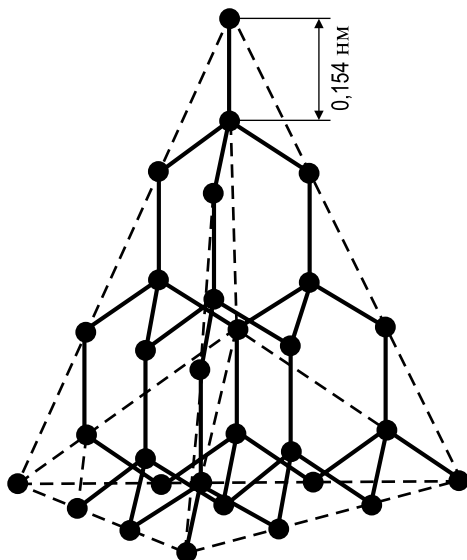


Рис. 5.5. *Кристаллическая решетка алмаза*

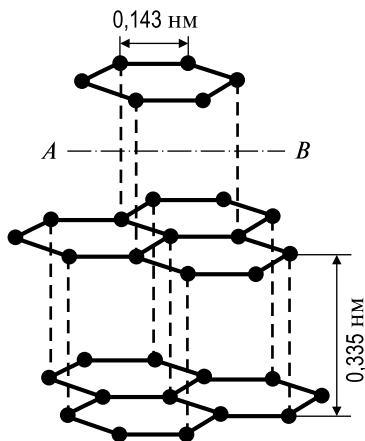


Рис. 5.6. Кристаллическая решетка графита:
AB — расположение плоскости спайности

Поскольку ковалентная химическая связь прочнее, нежели силы Ван-дер-ваальса, вещества с атомной решеткой характеризуются более высокими значениями твердости, а также температур плавления и кипения. На рисунке 5.5 показано строение кристаллической решетки алмаза. Элементарная ячейка его кристалла имеет тетраэдрическое строение, при этом каждый атом углерода связан с четырьмя другими углеродными атомами, которые расположены от него по вершинам тетраэдра. Углы между направлениями связи строго определенные — $109^{\circ}28'$. Все атомы углерода расположены друг от друга на одинаковом расстоянии, которое равно 0,154 нм. Именно характер расположения атомов С обуславливает чрезвычайную твердость алмаза.

Другое аллотропическое видоизменение углерода — графит — имеет иное кристаллическое строение (рис. 5.6). Его атомная решетка построена иначе: атомы углерода образуют слои, в каждом из которых они различны по вершинам правильных шестиугольников. При этом атомы С в указанных шестиугольных ячейках расположены друг от друга на расстоянии 0,143 нм, в то время как расстояние между слоями значительно больше — 0,335 нм.

Своеобразие структуры решетки графита вызывает малую прочность его вдоль слоев (т. е. по плоскостям спайности кристалла) при значительной прочности самих слоев, поэтому графит легко расчленяется на чешуйки по направлению АБ, т. е. он мягкий. Увеличение расстояния между слоями в кристаллической решетке графита приводит к пониженной плотности его по сравнению с алмазом: графит имеет плотность $2,3 \text{ г/см}^3$, а алмаз — $3,51 \text{ г/см}^3$.

Металлическая решетка. В узлах таких решеток находятся катионы металлов («остовы»), а валентные электроны могут передвигаться между ними в различных направлениях. Совокупность свободных электронов иногда называют *электронным газом*. Электроны последнего не закреплены жестко за отдельными катионами, они находятся во взаимодействии с ними; электронный газ, образно говоря, как бы «омывает» все катионы, которые находятся в данной массе металла. Электроны при этом, подобно цементу, «скрепляют» катионы в плотную кристаллическую решетку, сообщая тем самым металлам характерную для указанных веществ прочность. Однако эти же электроны, в свою очередь, довольно сильно удерживаются катионами металла и поэтому не могут свободно покинуть решетку.

Относительно легкая подвижность электронного газа в массе металла и его общая принадлежность одновременно всем его катионам, характерные только для металлического состояния, определяют ряд специфических свойств металлов: своеобразный «металлический блеск», отражательную способность, электро- и теплопроводность и т. д., а также характерные для металлов химические свойства.

На рисунке 5.7 изображена кристаллическая решетка металлического натрия, в которой штриховкой показана одна из элементарных ячеек. Элементарная ячейка представляет собой параллелепипед, перемещая который в направлении каждой из трех координатных осей X , Y , Z , можно построить (по принципу кирпичной кладки) кристаллическую решетку.

Ионная (гетерополярная) решетка. В узлах пространственной решетки в этом случае располагаются противоположно заряженные катионы и анионы. Такую решетку имеют кристаллы различных солей, оксидов, гидроксидов. При этом ионы, которые составляют решетку, могут быть как простыми (Cl^- , Br^-), так и сложными (SO_4^{2-} , NO_3^{2-}).

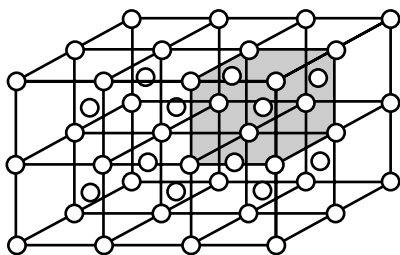


Рис. 5.7. Кристаллическая решетка натрия: штриховкой выделена одна элементарная ячейка (кубическая объемноцентрированная структура)

На рисунке 5.8, *а* приведена схема строения элементарной ячейки хлорида натрия. Структурными единицами в кристалле являются ионы натрия и хлора. Уточним при этом, что катионы Na^+ не соприкасаются друг с другом (рис. 5.8, *б*), они соприкасаются только с анионами Cl^- .

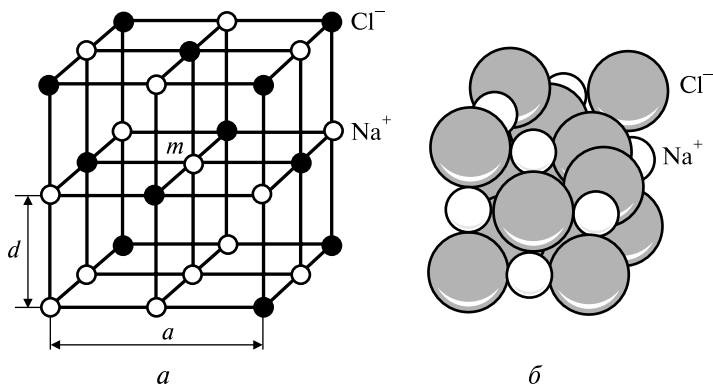


Рис. 5.8. Структура кристалла хлорида натрия NaCl : (светлые шары — ионы натрия Na^+ , темные — ионы хлора Cl^-): *а* — элементарная ячейка кристаллической решетки NaCl , где: *т* — центральный ион в ней, *а* — период повторяемости решетки кристалла; *d* — константа решетки; *б* — структура NaCl как ионного кристалла плотнейшей упаковки — масштабная модель решетки (крупные шары — анионы Cl^- , мелкие шары — катионы Na^+)

Ионные кристаллы характеризуются малой сжимаемостью, большой твердостью, высокими температурами плавления и кипения.

Простые вещества образуют следующие типы кристаллических решеток: *молекулярный* — галогены (F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 и At_2), O_2 , N_2 , S_8 , P_4 , твердый водород (H_2); *атомный* — В, С, Si, Ge, As, Se, Sb, Te; *металлический* — все s -металлы I и II групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева, переходные металлы, которые отвечают d -элементам побочных подгрупп, металлы семейств лантана и актиния.

Для удобства сопоставления на рис. 5.9 приведена плоскостная схема кристаллических решеток различных типов.

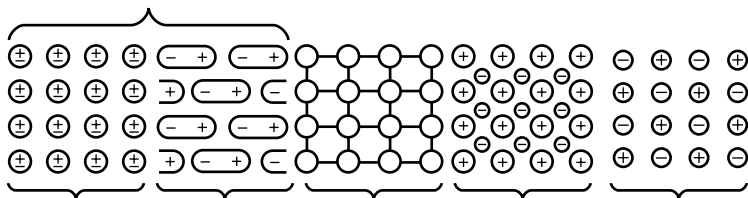


Рис. 5.9. Плоскостная схема различных типов кристаллических решеток по характеру образующих ее частиц

Изучение того или иного кристаллического образования показывает, что любая его частица (молекула, атом или ион) взаимодействует не только с соседней, но одновременно и со всеми другими частицами, которые ее окружают. В силу этого все частицы, расположенные по узлам решетки кристалла, более или менее прочно связаны. В результате возникает единая напряженная система, в которой межчастичные силы притяжения и отталкивания находятся в равновесии. Данному состоянию соответствует минимум потенциальной энергии системы, что обуславливает прочность кристалла. Силовое поле каждой отдельной частицы при этом компенсируется в кристалле совместным действием других частиц, которые окружают данную частицу. Как видно, в кристалле хлорида натрия каждый ион окружен шестью ближайшими ионами

противоположного знака (рис. 5.8, а), а каждый атом углерода в элементарной ячейке алмаза окружен четырьмя атомами С, расположенными по вершинам тетраэдра (рис. 5.5). Это число ближайших частиц для той или иной частицы в кристалле, непосредственно взаимодействующих с последней, называется **координационным числом** кристаллической решетки. Следовательно, координационное число иона Na^+ и иона Cl^- в кристалле NaCl равно шести, а координационное число, характерное для кристаллов алмаза, — четырем.

Координационное число является важнейшей из количественных характеристик внутренней структуры кристалла. Оно определяет некоторые свойства кристаллических образований (твердость, плотность и т. д.).

5.6. Явления полиморфизма и изоморфизма

Одно и то же вещество (простое или сложное) при различных условиях кристаллизации может образовывать кристаллы различной формы и внутренней структуры. Указанное явление получило название **полиморфизма** (от греч. *poly* — много, *morphe* — форма; *polymorphos* — многообразный).

Явление полиморфизма весьма распространено в природе: почти все вещества при известных условиях могут быть получены в различных полиморфных модификациях. Например, сера S образует 5 таких модификаций, нитрат аммония NH_4NO_3 — 4, железо Fe — 4 и т. д. Кристаллы различной внутренней структуры могут образовывать также С, Si, Sn, P, As и другие элементы. Лед при применении различных давлений и соответствующих температур может быть получен в виде семи различных кристаллических форм.

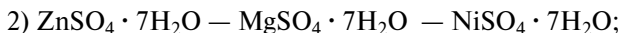
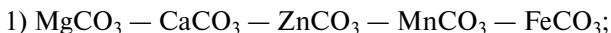
Различие свойств возможных полиморфных модификаций, образуемых данным веществом, является результатом той или иной внутренней перестройки кристалла. Однако если вещество расплавить или растворить, то все эти модификации теряют свои различия. Таким образом, различие свойств полиморфных форм одного и того же вещества ограничивается лишь областью твердых состояний. Добавим, что и продукты химических реакций, в которых участвовали те или иные полиморфные модификации одного и того же вещества, также не различаются между собой. Например, диоксид углерода CO_2 , образующийся при сжигании алмаза, ничем не отличается

от CO_2 , получающегося при сгорании графита. Однако подчеркнем, что тепловой эффект реакции образования химического соединения зависит от того, в какой полиморфной модификации было взято исходное вещество. Поэтому теплота сгорания алмаза иная, чем графита.

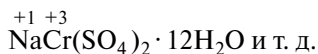
Явление полиморфизма имеет большое значение для практики. Например, полиморфизм железа играет существенную роль в процессах термической обработки стали (закалка, отжиг). Полиморфные превращения кварца очень важны при изготовлении керамических изделий и огнеупорных материалов и т. д.

Многие различные по свойствам вещества, но характеризующиеся близостью своего химического состава, образуют кристаллы, которые одинаковы или очень близки по форме и по своей внутренней структуре. Это явление получило название **изоморфизма**.

Можно привести примеры веществ, образующих изоморфные кристаллы (так называемые изоморфные ряды):



3) все квасцы, т. е. двойные соли серной кислоты, которые содержат один атом металла со степенью окисления +1 (или аналогичный катион аммония NH_4^+ , а другой металл — со степенью окисления +3, например:



Установлено, что изоморфными между собой могут быть лишь кристаллы сопоставляемых веществ, которые отвечают **следующим признакам**:

1. *Общность характера химических связей, а следовательно, и общность типа химического строения.* Нетрудно это заметить, если сопоставить химические формулы веществ, например первого изоморфного ряда.

2. *Геометрическое подобие пространственных решеток кристаллов.* Отсюда изоморфные ряды могут образовывать только те вещества, у которых кристаллы однотипны в кристаллогра-

фическом отношении. Так, кристаллы всех веществ (пример 2) имеют ромбическую структуру.

3. *Равенство или близость размеров эффективных радиусов частиц, которые заполняют узлы в пространственной решетке.* Например: $r_{\text{Mg}}^{2+} = 0,078$ нм; $r_{\text{Zn}}^{2+} = 0,083$ нм; $r_{\text{Ni}}^{2+} = 0,074$ нм.

Для явления изоморфизма характерны **следующие особенности**:

1. *Изоморфное замещение* — атомы или ионы в узлах решетки кристалла одного вещества могут замещаться атомами или ионами другого вещества без изменения структуры кристалла. Так, в кристаллах дигидрофосфата калия KH_2PO_4 ион фосфора ($r_{\text{P}}^{5+} = 0,034$ нм) может быть замещен ионом мышьяка ($r_{\text{As}}^{5+} = 0,047$ нм), причем решетка кристалла KH_2PO_4 не изменится (кристаллы KH_2PO_4 и KH_2AsO_4 изоморфны).

2. Изоморфные вещества могут играть роль своеобразных затравок друг для друга, так как зародышевый кристалл одного вещества может вызвать кристаллизацию любого другого изоморфного с ним вещества из растворов или расплавов последнего. Это обусловлено однотипностью кристаллических решеток веществ, относящихся к одному и тому же изоморфному ряду.

3. *Возможность образования так называемых смешанных кристаллов*: при кристаллизации смеси изоморфных веществ (из их растворов или расплавов) образуются кристаллы, у которых в узлах решетки на равных «правах» размещаются близкие по размеру частицы (атомы или ионы) различной химической природы. Так, при охлаждении медно-никелевых сплавов атомы этих металлов пропорционально процентному составу сплава замещают узлы свойственной для меди Cu и никеля Ni гранецентрированной кубической решетки ($r_{\text{Cu}}^0 = 0,128$ нм, $r_{\text{Ni}}^0 = 0,124$ нм). Аналогично могут быть получены смешанные кристаллы квасцов, различных металлов и вообще любых веществ, которые принадлежат к одному и тому же изоморфному ряду. Кристаллические фазы смешанного состава называются *твердыми растворами*.

Изоморфные превращения играют большую роль при получении высококачественных сплавов металлов с заданными свойствами, важными для создания новых образцов техники, в том числе военной. Широким развитием изоморфных замещений объясняется огромное разнообразие минералов и их сложный состав (силикаты, алюмосиликаты и др.).

5.7. Реальные кристаллы

Рассмотренные ранее варианты внутренней структуры кристаллов, которые характеризуются строгой пространственной периодичностью, в значительной степени идеализированы. Реальные кристаллы могут существенно отличаться от идеальных тем, что в них эта периодичность всегда несколько нарушена, т. е. в них наблюдаются *дефекты структуры*.

Причины появления указанных дефектов заключаются в неправильном росте кристаллов (образование дендритов). Наконец, грани растущего кристалла способны адсорбировать (поглощать) посторонние вещества, присутствие которых, в свою очередь, может нарушать его рост. Число этих дефектов, их тип и свойства оказывают подчас существенное влияние на некоторые свойства кристаллических веществ.

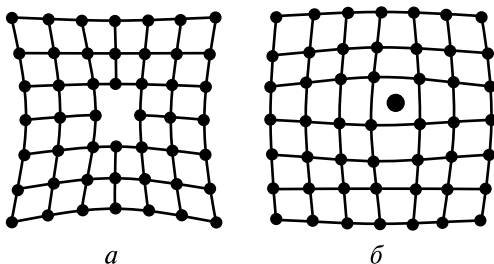


Рис. 5.10. Точечные дефекты в металлической решетке:
a — вакансия; *б* — дефект внедрения

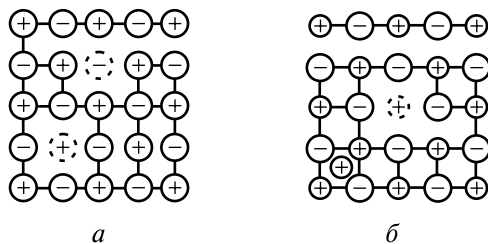


Рис. 5.11. Точечные дефекты в ионных кристаллах:
a — дефект Шоттки; *б* — дефект Френкеля
 (пунктир — вакансии)

Неправильное расположение отдельных атомов в кристаллической решетке создает **точечные дефекты**. В кристалле, который состоит из одинаковых атомов, например в кристалле металла, в каком-то участке решетки может отсутствовать один из атомов. На его месте возникнет полость, вокруг нее — искаженная структура (рис. 5.10). Такой дефект называется **вакансией**. Если же атом данного вещества или атом примеси попадает между атомами в узлах решетки (рис. 5.10, б), то возникает **дефект внедрения**.

В случае ионных кристаллов, в которых, как известно, должна соблюдаться электронейтральность, образование в них дефектов связано с перераспределением зарядов. Так, возникновение вакансии катиона сопровождается появлением вакансии аниона (рис. 5.11, а); такой тип дефекта в ионном кристалле называют **дефектом Шоттки**. Внедрение иона в междоузлие сопровождается появлением на его прежнем месте вакансии, которую можно рассматривать как центр заряда противоположного знака (рис. 5.11, б); такой дефект называют **дефектом Френкеля**. Точечные дефекты возникают по разным причинам, в том числе и в результате теплового движения частиц. Существование таких дефектов связано с тем, что отдельные атомы или ионы решетки имеют энергию, которая превышает ее среднее значение при данной температуре.

Поэтому такие атомы колеблются интенсивнее других и могут переместиться с одного места на другое, например из узла решетки в междоузлие. Вышедший из узла атом называется **дислоцированным**, а незаполненное место, где он ранее находился, — **вакансией**. В любой момент соседний с вакансией атом может перейти на ее место, образовав новую вакансию. Таким образом, вакансии способны переходить с одного места на другое. Перемещением вакансий объясняются диффузия в твердых телах и ионная проводимость кристаллов солей и оксидов, которые становятся заметными при высоких температурах. Заметим, что точечные дефекты оказывают очень большое влияние на свойства полупроводниковых материалов.

Кроме точечных различают линейные и поверхностные дефекты.

Линейные дефекты структуры называются **дислокациями**. Самый простейший вид дислокации — краевая дислокация, представляющая собой край одной из атомных плоскостей, которая обрывается внутри кристалла. Дислокации возникают

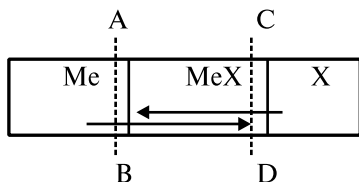
как в процессе роста кристаллов, так и при местных механических, тепловых и других воздействиях на кристаллы. Как и точечные дефекты, дислокации подвижны, причем их подвижность особенно велика в случае металлических кристаллов.

Дефекты, которые наблюдаются на поверхности кристаллического тела или на границе кристаллов между собою, представляют комбинации большого числа различных точечных и линейных дефектов.

В общем случае в кристалле могут образоваться дефекты различных типов. Однако, так как для их образования требуются разные значения энергии, один из типов неупорядоченности обычно преобладает над другим.

Рассмотрим влияние дефектов кристаллической структуры на химические и физические свойства твердых тел. Очевидно, что при этом необходимо принимать во внимание различные типы дефектов решетки и относительную подвижность ионов и электронов в решетке.

Реакции металлов (Me) с окислителями (X), например с кислородом, серой, галогенами, которые весьма распространены при эксплуатации техники, в том числе и военной, происходят вследствие перехода электронов и передвижения ионов через компактный слой образовавшегося соединения (MeX). Наглядно данный процесс можно показать при помощи схемы, из которой следует, что взаимодействие Me с X может протекать на границах АВ или СД при условии передвижения компонентов в направлениях, указанных стрелками. При этом преимущественная направленность определяется относительной подвижностью анионов и катионов:



Так как катионы обладают меньшими размерами, нежели анионы, они подвижнее последних, и реакция на поверхности CD более вероятна, чем на поверхности АВ.

Согласно приведенной схеме, реакция на границе фаз не может протекать, если соединение MeX является *изолятором* (отсутствие проводимости).

Большое число хорошо известных физических и химических процессов в твердых телах невозможно объяснить, если исходить из представлений о совершенно правильном расположении частиц в их кристаллах без учета наличия в них дефектов. Учение о дефектах в кристаллах имеет важное значение в химии полупроводников.

Широчайшее применение кристаллов основано на их свойствах или сочетании свойств многих из них, например, высокой твердости и прозрачности (алмаз), а также на способности реагировать (откликаться) на внешние воздействия, например преобразовывать одно физическое поле в другое.

Пьезо- (кварц и др.) и сегнетоэлектрические кристаллы (например, $BaTiO_3$) применяют в радиотехнике, кристаллы с полупроводниковыми свойствами (Si, Ge и др.) — в электронике. Кристаллы галогеноидов щелочных металлов, сапфира и других веществ применяют как оптические материалы.

Большое значение имеют ионные кристаллы для лазерной техники (рубин, иттрий — алюминиевый гранат и другие полупроводниковые лазерные кристаллы). При управлении световыми пучками применяют кристаллы, обладающие электрооптическими свойствами. В целях удвоения частоты лазерного излучения применяют оптические кристаллы (KH_2PO_4 и др.), для измерения слабых изменений температуры — пьезоэлектрические кристаллы, для осуществления и измерения малых механических и акустических воздействий — кристаллы пьезоэлектриков, пьезомагнетиков, пьезорезисторов и т. п. Высокие механические свойства сверхтвердых кристаллов (алмаз) используют при обработке материалов и в бурении. Кристалл корунда Al_2O_3 применяют в оптических лазерах, в ювелирном деле и пр.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое ближний и дальний порядок в расположении частиц, составляющих вещество?
2. Что такое анизотропия и изотропия? Для каких состояний тел характерны эти свойства?
3. Перечислите особенности кристаллических веществ.

4. Перечислите и охарактеризуйте факторы, определяющие кристаллическую структуру твердого вещества.

5. Перечислите и охарактеризуйте элементы симметрии кристалла.

6. Дайте классификацию основных кристаллических форм.

7. Охарактеризуйте следующие понятия: энергия кристаллической решетки (КР), константа КР и координационное число КР.

8. Назовите основные типы кристаллических решеток.

9. Охарактеризуйте явления полиморфизма и изоморфизма.

10. В чем заключается отличие идеальных кристаллов от реальных? Возможно ли получение первых?

11. Перечислите виды дефектов структуры кристалла.

12. На каких свойствах твердых кристаллов основано их широкое применение в науке и технике, в том числе военной?

Глава 6

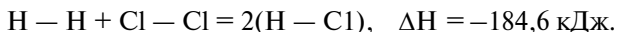
ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

6.1. Энергетические эффекты химических реакций

Первое начало термодинамики, или общий закон сохранения энергии, утверждает, что **энергия не возникает из ничего и не уничтожается, а только переходит из одной формы в другую**. Этот закон имеет для химических процессов не меньшее значение, чем для физических.

Сущность химических реакций сводится, как известно, к разрыву связей в исходных веществах и возникновению связей в продуктах реакции. Поскольку образование связей происходит с выделением энергии, а разрыв связей — с ее поглощением, то химические реакции сопровождаются энергетическими эффектами. Очевидно, если разрушаемые связи в исходных веществах менее прочны, чем образующиеся в продуктах реакции, то энергия выделяется, и наоборот. Обычно энергия выделяется и поглощается в форме теплоты. По признаку выделения или поглощения теплоты реакции делят на экзотермические и эндотермические.

Экзотермические — это реакции, протекающие с выделением теплоты. Например, реакция образования хлороводорода из водорода и хлора:



Выигрыш энергии, обусловленный образованием двух связей $\text{H} - \text{Cl}$ (431,4 кДж/моль), превышает расход энергии на разрыв связей $\text{H} - \text{H}$ (435,9 кДж/моль) и $\text{Cl} - \text{Cl}$ (242,3 кДж/моль), т. е. $2 \cdot 431,4 > (435,9 + 242,3)$.

Эндотермические — это реакции, протекающие с поглощением теплоты из окружающей среды. Например, реакция образования оксида азота (II) из азота и кислорода, осуществляемая при высокой температуре:



Количество выделенной или поглощенной теплоты при протекании реакции называют *тепловым эффектом реакции*. Раздел химии, изучающий тепловые эффекты различных процессов, называют *термохимией*. Уравнение химической реакции с указанием теплового эффекта называют *термохимическим уравнением*.

Для выяснения причины энергетических эффектов химических реакций рассмотрим в качестве примера горение магния в атмосфере кислорода, которое протекает с выделением тепла. Следует допустить, что магний и кислород еще до начала взаимодействия между собой в скрытой форме обладали определенной энергией и что выделяющаяся в ходе сгорания магния теплота является продуктом превращения какой-то доли этой энергии. Такая форма энергии носит название *внутренней энергии* системы и обозначается буквой U .

Системой принято считать условно обособленное от окружающей среды вещество или совокупность веществ. Если система не может обмениваться с окружающей средой ни веществом, ни энергией, то она называется *изолированной*.

Внутренняя энергия системы — это общий ее запас, который складывается из всех форм движения (поступательного, вращательного, колебательного) молекул, атомов, электронов, нуклонов и других частиц данной системы. В запас внутренней энергии не входит потенциальная энергия, обусловленная положением системы в гравитационном поле, и кинетическая энергия движения системы в целом. Величина U зависит от массы, химической природы, агрегатного состояния и температуры составных компонентов системы.

Пусть выбранная нами система переходит из начального состояния 1 в конечное состояние 2, каждое из которых характеризуется запасом внутренней энергии U_1 и U_2 . Условимся

также, что в ходе процесса система поглощает из внешней среды теплоту Q и совершает при этом работу A . Ясно, что подведенная теплота расходуется здесь на увеличение внутренней энергии системы на ΔU ($\Delta U = U_2 - U_1$) и на совершение работы A , т. е. $Q = \Delta U + A$. Это уравнение представляет собой аналитическую форму закона сохранения энергии. Принято считать выделяемую системой теплоту положительной, а поглощаемую — отрицательной. Поэтому последнее выражение применительно к рассматриваемому нами эндотермическому процессу можно записать иначе:

$$Q = \Delta U + A.$$

В случае химической реакции под работой A понимают работу расширения системы. В первом приближении она равна произведению давления P на приращение объема ΔV системы (например, вследствие газовой выделения):

$$A = P(V_2 - V_1).$$

Если процесс протекает при постоянном объеме, то

$$\Delta V = 0, A = 0 \text{ и } \Delta U = -Q_v,$$

где Q_v — теплота, поглощенная системой в условиях постоянного объема.

Следовательно, изменение внутренней энергии в ходе такой реакции равно тепловому эффекту ее, взятому с обратным знаком.

Однако химические процессы чаще осуществляются не при постоянном объеме, а при постоянном давлении. В случае эндотермического процесса выражение для закона сохранения энергии примет вид

$$-Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1),$$

где Q_p — теплота, поглощенная системой в условиях постоянного давления.

Сумма величины $U + PV$ называется *энтальпией* H .

Энтальпия — это энергосодержание системы, включающее внутреннюю энергию и работу: $H = U + PV$. Ее также рассматривают как энергию расширенной системы. Для пояснения энтальпии рассмотрим газ, находящийся в цилиндре с поршнем (рис. 6.1). При подводе теплоты Q газ нагревается (увеличивается его внутренняя энергия от U_1 до U_2) и расширяется

(совершается работа A при переходе системы из начального в конечное состояние).

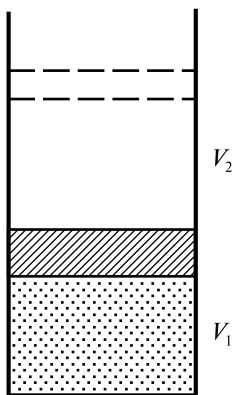


Рис. 6.1. Схема, поясняющая смысл энтальпии

Поскольку для 1 моль газа при н.у. $PV = RT$, можно записать

$$H - U = RT.$$

Практическое значение имеет не абсолютное значение H , которое, как и U , не поддается определению, а изменение этого значения ΔH в ходе процесса:

$$-Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \text{ или } \Delta H = -Q_p.$$

Таким образом, если химическая реакция протекает при постоянном давлении, то изменение энтальпии равно тепловому эффекту реакции, взятому с обратным знаком.

6.2. Термохимические законы

В термохимии известны законы, которые по сути своей являются следствием из общего закона сохранения энергии. Первый из них был открыт Лавуазье и Лапласом в 1784 г.:

- *если при образовании какого-либо химического соединения выделяется теплота, то такое же количество ее поглощается при разложении этого соединения на исходные вещества.*

Второй закон установил русский химик Г.И. Гесс в 1840 г. в следующей форме:

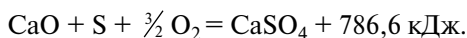
- *тепловой эффект реакции зависит только от начального и конечного состояния веществ, но не зависит от промежуточных стадий реакции.*

Иными словами:

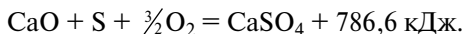
- *суммарный тепловой эффект ряда последовательных химических реакций равен суммарному тепловому эффекту любого другого ряда реакций, если только исходные вещества и их исходные состояния в обоих случаях одинаковы, а также если одинаковы конечные вещества и их состояния.*

Сущность закона Гесса может быть проиллюстрирована на примере реакции образования сульфата кальция из оксида кальция, серы и кислорода $\text{CaO} + \text{S} + \frac{3}{2}\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$. Данная реакция может быть осуществлена двумя разными путями. Первый из них включает стадии: 1) окисление серы с образованием диоксида серы: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + 296,9 \text{ кДж}$; 2) окисление диоксида серы: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3 + 98,9 \text{ кДж}$; 3) взаимодействие оксида кальция с триоксидом серы: $\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4 + 390,8 \text{ кДж}$.

Суммируя эти три уравнения, получаем



Второй путь существенно отличается от первого и состоит из стадий: 1) окисление серы: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + 296,9 \text{ кДж}$; 2) взаимодействие оксида кальция с диоксидом серы: $\text{CaO} + \text{SO}_2 = \text{CaSO}_3 + 225,9 \text{ кДж}$; 3) окисление сульфита кальция: $\text{CaSO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 + 263,8 \text{ кДж}$. Суммируя эти уравнения, получаем



Следовательно, независимо от того, через какие промежуточные стадии идет образование CaSO_4 из CaO , S и O_2 , его суммарный тепловой эффект одинаков.

При расчете тепловых эффектов реакции важное значение имеет *энтальпия (теплота) образования* химических соединений:

- *энтальпия (теплота) реакции образования одного моля химического соединения из соответствующих простых веществ называется энтальпией (теплотой) образования данного соединения.*

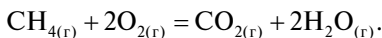
Поскольку тепловой эффект реакции и энтальпия зависят не только от природы исходных и конечных веществ, но и от давления, температуры, агрегатного состояния веществ, то их обычно относят к заранее оговоренному, *стандартному состоянию*. В качестве стандартного состояния выбирают модификацию чистого вещества, устойчивого при 298,15 К и давлении 101 325 Па. Если все участвующие в реакции вещества находятся в стандартных состояниях, то говорят о *стандартных условиях* протекания реакции. Изменения термодинамических и термодинамических величин, отнесенные к стандартным условиям, называются *стандартными изменениями*. Их принято обозначать верхним индексом «0», нижним индексом указывают температуру, при которой они определены. Например, стандартные изменения энтальпии в ходе химической реакции обозначаются так: ΔH_{298}^0 (определено при 298,15 К). Иногда нижний индекс опускают.

Стандартную энтальпию реакции образования 1 моль данного соединения из простых веществ называют *стандартной энтальпией образования* этого соединения. Стандартные энтальпии образования некоторых веществ приведены в табл. 6.2.

В основе термодинамических расчетов лежит важное следствие из закона Гесса:

- *стандартное изменение энтальпии химической реакции равно сумме стандартных энтальпий образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энтальпий образования исходных веществ.*

При каждом суммировании необходимо учитывать число молей, участвующих в реакции веществ в соответствии с ее уравнением, а также агрегатное состояние последних. Например, стандартное изменение энтальпии реакции горения метана



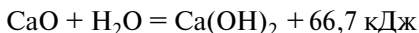
При $\Delta H_{\text{CO}_2(\text{г})}^0 = -393,5$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{O}_2(\text{г})}^0 = 0$ (как и для любого другого простого вещества), $\Delta H_{\text{CH}_4(\text{г})}^0 = -74,9$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0 = -241,8$ кДж/моль

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= \Delta(\text{H}_{\text{CO}_2(\text{г})}^0 + 2\text{H}_{\text{H}_2\text{O}(\text{г})}^0) - (\Delta\text{H}_{\text{CH}_4(\text{г})}^0 + 2\Delta\text{H}_{\text{O}_2(\text{г})}^0) = \\ &= -393,5 - 2 \cdot 241,8 + 74,9 = -802,2 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

Закон Гесса в равной мере распространяется на энергетические эффекты при фазовых переходах веществ — плавлении, испарении, кристаллизации, сжижении, сублимации и т. д. В таких случаях используют энтальпии (теплоты) соответствующих фазовых переходов, которые наряду с энтальпией образования веществ приводятся в справочной литературе по термохимии.

6.3. Движущая сила химических процессов

Многие химические реакции при заданных условиях самопроизвольно протекают только в определенных направлениях. Например, реакция взаимодействия оксида кальция и воды



при комнатной температуре практически нацело совершается в прямом направлении, однако при более высоких температурах она может протекать и в обратном направлении.

Что же является причиной или, как принято говорить, движущей силой химических процессов? В середине XIX в. М. Бертло и Ю. Томсен сформулировали правило:

- *химические процессы могут протекать самопроизвольно только в том случае, если они сопровождаются выделением теплоты, т. е. уменьшением энтальпии.*

Ученые исходили из аналогии в поведении механических и химических систем. Так, в механической системе шарик, помещенный на наклонную плоскость, склонен к самопроизвольному скатыванию вниз, переходя из положения с большим уровнем потенциальной энергии в положение с меньшим уровнем потенциальной энергии. Обратное перемещение шарика возможно только при затрате энергии извне. Подобно этой ситуации и химические процессы должны самопроизвольно протекать в направлении уменьшения внутренней энергии системы (или энтальпии), т. е. в направлении выделения теплоты.

Последующий анализ многообразия химических реакций выявил более сложную связь между характером их тепловых эффектов и направлением протекания. Оказалось, что существует немало процессов, в которых теплота поглощается. Например, при растворении нитратов натрия и аммония наблюдается сильное охлаждение раствора. С повышением температуры приведенная ранее реакция начинает протекать

в направлении поглощения теплоты. Отсюда следует, что для оценки возможного направления химического процесса недостаточно знать, как изменяется внутренняя энергия или энтальпия системы. Кроме того, известны такие процессы, которые совершаются всегда самопроизвольно, однако без изменения энергетического состояния.

Допустим, что два невзаимодействующих между собой газа гелий и неон помещены в разных частях сосуда, разделенного перегородкой (рис. 6.2). Давление и температура газов одинаковые (состояние 1). Если вынуть перегородку, начнется смешение газов. Оно завершится равномерным распределением молекул He и Ne по всему объему (состояние 2).

Смешение газов происходит без изменения давления, температуры, объема, т. е. без изменения энергетического состояния системы. Этот процесс протекает самопроизвольно, а вот обратный ему — самопроизвольное разделение смеси на исходные He и Ne — никогда не имеет места.

Причину наблюдаемой направленности процесса можно объяснить с позиций понятия порядка и беспорядка системы. Распределение газов в состоянии 1, когда они разделены перегородкой, отличается большим порядком: в одной части сосуда находятся только молекулы гелия, а в другой — только молекулы неона. Степень порядка распределения газов в состоянии 2, когда перегородка убрана, меньше: в любой точке сосуда можно встретить и молекулы гелия, и молекулы неона. Таким образом, движущей силой смешения He и Ne является стремление их перейти в состояние с меньшим порядком.

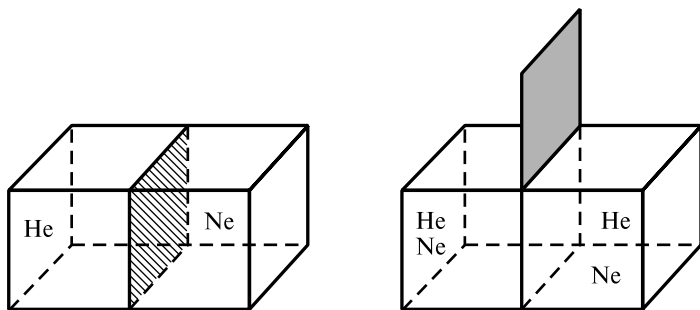


Рис. 6.2. Смешение инертных газов

Любые процессы — физические или химические — могут самопроизвольно протекать только тогда, когда в ходе их уменьшается степень упорядоченности системы. Иными словами, естественное течение любого процесса, по сути своей, есть переход от порядка к беспорядку.

Оценка характера состояний системы может быть и другой: с точки зрения вероятности. Большой беспорядок в системе связан с большей вероятностью ее состояния. В приводимом выше примере с инертными газами состояние 1 менее вероятно, ибо трудно допустить, что газы после удаления перегородки не смешались. Равномерное распределение молекул гелия и неона по всему объему сосуда в этом случае более вероятно и, следовательно, более вероятно состояние 2.

Вероятная оценка смещения газов свидетельствует о проявлении принципа *направленности процессов к наиболее вероятному состоянию*.

Возвращаясь к первоначальному вопросу о движущих силах химических процессов и суммируя все сказанное, можно прийти к выводу, что направленность процессов обусловлена одновременным взаимодействием двух факторов: стремлением системы перейти в состояние с наименьшей внутренней энергией (энтальпией) и стремлением ее достичь наиболее вероятного состояния.

Оба эти фактора можно выразить количественно — с помощью *термодинамических величин*, которые изучаются в специальном разделе химии — *химической термодинамике*. К термодинамическим величинам относятся, кроме рассмотренных ранее внутренней энергии и энтальпии, также энтропия и энергия Гиббса. Их изменение позволяет ответить на вопрос о принципиальной возможности осуществления химической реакции.

6.4. Энтропия

За меру вероятности (беспорядка) состояния системы принята логарифмическая функция $S = k \ln W$, которую называют *энтропией*. В данном соотношении $k = R/N$, R — молярная газовая постоянная; N — постоянная Авогадро; W — вероятность состояния системы, т. е. число микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние⁶.

⁶ Макросостояние — это состояние вещества, характеризующееся определенными параметрами его макроскопических свойств (давлением, объемом, температурой и т. д.). Если же указать положение каждой частицы вещества (молекулы, атома, иона), ее скорость, направление движения и т. д., то это будет характеристика

Все то, что увеличивает беспорядок в расположении частиц (молекул, атомов, ионов), способствует возрастанию энтропии. Свобода движения молекул в газообразном состоянии больше и, следовательно, движение более беспорядочное, чем в жидком или твердом состояниях. Поэтому энтропия возрастает при плавлении кристаллов или их растворении и особенно резко — при переходе вещества в газообразное состояние (табл. 6.1):

$$S_{\text{H}_2\text{O(к)}}^0 = 39,3; \quad S_{\text{H}_2\text{O(ж)}}^0 = 70,1; \quad S_{\text{H}_2\text{O(г)}}^0 = 188,7 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}.$$

Если одно и то же вещество образует несколько разновидностей, то энтропия его тем меньше, чем тверже вещество. Более прочная решетка алмаза ограничивает беспорядок в расположении атомов углерода в отличие от слоистой решетки графита. Поэтому энтропия алмаза мала — 2,4 Дж/(моль · К), а графита вдвое выше — 5,7 Дж/(моль · К).

Энтропия меняется и при протекании химических процессов. Это изменение (ΔS) становится особенно значительным в случае газовых реакций: при увеличении числа молекул газов энтропия возрастает, а при уменьшении их числа — падает.

В расчетах используют стандартные энтропии S_{298}^0 , которые определяют при 298 К и 101,3 кПа (см. табл. 6.1). Для вычисления S_{298}^0 , т. е. изменения стандартной энтропии химической реакции, применяют следствие из закона Гесса (с учетом стехиометрических коэффициентов):

$$(\Delta S_{298}^0)_{\text{х.р}} = \Sigma(S_{298}^0)_{\text{кон}} - \Sigma(S_{298}^0)_{\text{исх}}.$$

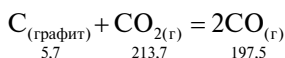
Таблица 6.1

Стандартная энтропия некоторых веществ при 298 К

Вещество	S^0 , Дж/(моль · К)	Вещество	S^0 , Дж/(моль · К)
С (алмаз)	2,4	H ₂ O (г)	188,7
С (графит)	5,7	H ₂ O (ж)	70,1
CO (г)	197,5	H ₂ O (к)	39,3
CO ₂ (г)	213,7	NH ₃ (г)	192,6
CH ₃ OH (г)	240,1	N ₂ (г)	191,5
H ₂ (г)	130,5	O ₂ (г)	205,0

микросостояния вещества. Каждому макросостоянию соответствует громадное число различных микросостояний.

Так, изменение энтропии в реакции



составит

$$\begin{aligned} (\Delta S_{298}^0)_{\text{х.р}} &= 2(S_{298}^0)_{\text{CO}} - [(S_{298}^0)_{\text{C}} + (S_{298}^0)_{\text{CO}_2}] = \\ &= 2 \cdot 197,5 - (5,7 + 213,7) = 175,6 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}). \end{aligned}$$

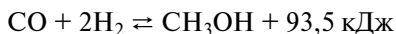
Итак, на направление течения физического или химического процесса влияет уменьшение внутренней энергии (энтальпии) ΔH и увеличение энтропии ΔS . Для сравнения этих величин их надо выразить в одинаковых единицах. Поскольку ΔH выражена в кДж/моль, а ΔS в кДж/(моль \cdot К), то ΔS надо умножить на T . В этом случае величина ΔH называется *энтальпийным фактором*, а $T\Delta S$ — *энтропийным фактором* процесса.

Понятие энтропии как меры беспорядка системы носит всеобщий характер и применимо не только к состоянию веществ, но и к состоянию Вселенной в целом. Как известно, Вселенная — это весь мир, безграничный во времени и пространстве, состоящий из множества гигантских звездных систем, подобных нашей Солнечной системе. В далеком прошлом Вселенная находилась в качественно ином состоянии и была более плотной. Затем началось взаимное удаление — «разбегание» галактик, иначе говоря, переход в более вероятное состояние, т. е. в направлении возрастания энтропии Вселенной. Это грандиозное явление иначе называют расширением Вселенной.

6.5. Энергия Гиббса и принципиальная возможность осуществления химического процесса

Движущей силой химических процессов, как было сказано выше, является стремление системы к минимуму внутренней энергии (энтальпийный фактор) и к максимуму энтропии (энтропийный фактор).

В случае экзотермической реакции



действие энтальпийного фактора обуславливает протекание процесса до конца вправо. Однако наибольшее значение энтропии достигается при полном разложении метанола на водород и оксид углерода, ибо при этом число молекул газов

возрастает втрое. Более строгое количественное значение последнего фактора определяется аналогично энтальпии:

- *изменение энтропии в ходе химической реакции (ΔS) равно сумме энтропий — продуктов за вычетом суммы энтропий исходных веществ, т. е.*

$$\Delta S^0 = S_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - (S_{\text{CO}}^0 + 2S_{\text{H}_2}^0).$$

Пользуясь данными табл. 6.1, находим $\Delta S^0 = 240,1 - (197,5 + 2 \cdot 130,5) = -218,4$ Дж/К. Следовательно, при разложении метанола энтропия возрастает и ее приращение составляет $+218,4$ Дж/К. В конечном итоге в газовой смеси устанавливается равновесие, характеризующееся при данных условиях (температуре и давлении) определенным соотношением концентраций водорода, оксида углерода и метанола.

В термодинамике существует функция, которая одновременно учитывает влияние и энтальпийного, и энтропийного факторов на направление протекания процессов. Для реакций, осуществляемых при постоянном давлении и постоянной температуре, такой функцией служит *энергия Гиббса G*. Последняя связана с энтальпией и энтропией простым соотношением:

$$G = H - TS.$$

Изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Характер этого изменения позволяет судить о принципиальной возможности или невозможности осуществления процесса:

- *при постоянных давлении и температуре самопроизвольно протекают только такие химические реакции, которые сопровождаются уменьшением энергии Гиббса.*

Таким образом, способность веществ к химическому взаимодействию определяется конкурирующим влиянием энтальпийного и энтропийного факторов. При этом возможны три предельных случая (см. последнее уравнение):

1. $T = 0$, $\Delta S = 0$ и $(-T\Delta S) = 0$, тогда $\Delta G = \Delta H$. В этом случае химическое сродство наблюдается при невысоких температурах, когда $\Delta H \gg T\Delta S$.

2. $\Delta H = 0$, тогда $\Delta G = (-T\Delta S)$. В этом случае химическое сродство определяется энтропийными изменениями.

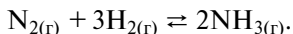
3. $\Delta G = 0$, тогда $\Delta H = T\Delta S$, что отвечает химическому равновесию, которое особенно характерно для фазовых переходов.

Однако для подавляющего большинства процессов энтальпийный и энтропийный факторы не равны нулю, т. е. $\Delta H \neq 0$ и $(-T\Delta S) \neq 0$. В случаях, когда $\Delta H \ll 0$ и $T\Delta S \gg 0$, способность веществ к химическому взаимодействию максимальна. При $\Delta H > 0$ и $T\Delta S < 0$ самопроизвольно процесс не протекает. Это и понятно: в первом случае химическое сродство усиливается обоими факторами, во втором — оба фактора его уменьшают.

Величина ΔG химической реакции отражает совокупность изменений, происходящих с реагирующими веществами и связанных с ослаблением, разрывом, образованием и усилением химических связей между частицами.

Используя известные значения стандартных энтальпий образования и стандартных энтропий веществ, можно прогнозировать вероятность протекания химической реакции при той или иной температуре.

Рассмотрим обратимую реакцию



В таблицах 6.1 и 6.2 находим $\Delta H_{\text{NH}_{3(\text{г})}}^0 = -46,2 \text{ кДж/моль}$, $S_{\text{NH}_{3(\text{г})}}^0 = 192,6$, $S_{\text{N}_{2(\text{г})}}^0 = 191,5$ и $S_{\text{H}_{2(\text{г})}}^0 = 130,5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$. Если учесть, что стандартные энтальпии образования простых веществ (N_2 , H_2) равны нулю, то для процесса взаимодействия азота с водородом $\Delta H^0 = -46,2 \cdot 2 = -92,4 \text{ кДж}$ и $\Delta S^0 = 2 \cdot 192,6 - (191,5 + 3 \cdot 130,5) = 385,2 - 583 = -197,8 \text{ Дж/К} = -0,1978 \text{ кДж/К}$.

Теперь рассчитаем изменение энергии Гиббса: $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -92,4 - (0,198 \cdot 298) = -92,4 + 59,0 = -33,4 \text{ кДж}$.

Итак, при обычной температуре (298 К) реакция протекает в прямом направлении, хотя она сопровождается уменьшением энтропии (превалирует энтальпийный фактор). Обратная реакция — разложение аммиака на водород и азот — в этих условиях термодинамически (принципиально) невозможна.

Однако по мере повышения температуры все более существенным становится влияние энтропийного фактора (произведения $T\Delta S$). При 500 и 800 К изменение энергии Гиббса для той же реакции определяется соотношениями:

$$\Delta G_{500} = \Delta H_{500} - 500\Delta S_{500}$$

$$\text{и } \Delta G_{800} = \Delta H_{800} - 800\Delta S_{800}.$$

Пренебрегая зависимостью ΔH и ΔS от температуры, допустим, что

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_{500} = \Delta H_{800} \text{ и } \Delta S_{298}^0 = \Delta S_{500} = \Delta S_{800}.$$

После подстановки ранее вычисленных значений ΔH^0 и ΔS^0 в последнее уравнение окончательно получим

$$\Delta G_{500} = -92,4 - (-0,198 \cdot 500) = 6,6 \text{ кДж},$$

$$\Delta G_{800} = -92,4 - (-0,198 \cdot 800) = 66,0 \text{ кДж}.$$

В случае обратной реакции $2\text{NH}_3 = \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ ΔG имеют, естественно, противоположные знаки: $\Delta G_{500} = -6,6 \text{ кДж}$, $\Delta G_{800} = -66,0 \text{ кДж}$. Отрицательные значения изменения энергии Гиббса свидетельствуют о благоприятном воздействии нагревания на указанную реакцию и уже при 500 К становится принципиально возможным разложение аммиака. При 800 К, когда $\Delta G \ll 0$, эта возможность возрастает, в то время как самопроизвольное образование NH_3 из H_2 и N_2 в данных условиях (давление $\sim 10^5 \text{ Па}$) принципиально неосуществимо.

Когда действия энтальпийного и энтропийного факторов уравновешивают друг друга, т. е. $\Delta H = T\Delta S$ и $\Delta G = 0$, наступает состояние химического равновесия. В этом случае скорость прямой реакции равна скорости обратной реакции, и в реакционном объеме одновременно находятся как исходные, так и конечные вещества. Иначе говоря, самопроизвольное протекание химических реакций происходит до определенного предела — до установления химического равновесия, которому соответствует нулевое значение изменения энергии Гиббса.

Известно, что к состоянию равновесия можно подойти с различных сторон: взаимодействием исходных веществ (прямой реакцией) или взаимодействием продуктов реакции (обратной реакцией). Пусть для обратимой реакции энергия Гиббса исходных веществ соответствует точке А, а энергия Гиббса продуктов реакции — точке В (рис. 6.3). В ходе и прямой, и обратной реакции G уменьшается ($\Delta G < 0$) и при достижении равновесия (точка С) имеет минимальное значение ($\Delta G = 0$). Это обстоятельство определяет промежуточный минимум в графической зависимости энергии Гиббса от состава химической системы. Для необратимых реакций подобная зависимость проще, она соответствует кривой, ниспадающей по ходу реакции (рис. 6.4).

Константа химического равновесия связана с изменением энергии Гиббса соотношением

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -2,3RT \lg K.$$

Приведенное уравнение позволяет, зная ΔG^0 , вычислить K , а затем равновесные концентрации веществ.

В некоторых случаях определение ΔG^0 в ходе химической реакции намного упрощается, если использовать стандартные энергии Гиббса образования веществ (табл. 6.2). Под стандартной энергией Гиббса образования понимают изменение энергии Гиббса при реакции образования 1 моль данного соединения из простых веществ. Подобно энтальпии и энтропии стандартное изменение энергии Гиббса в ходе химической реакции равно сумме стандартных энергий Гиббса образования продуктов реакции за вычетом суммы стандартных энергий Гиббса образования исходных веществ

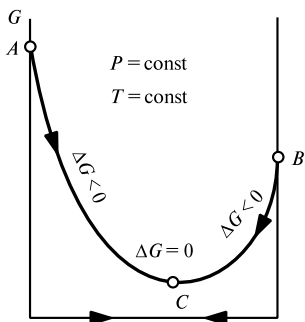


Рис. 6.3. Изменение энергии Гиббса в обратимом процессе

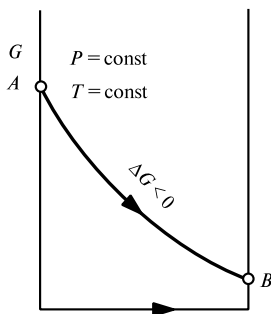


Рис. 6.4. Изменение энергии Гиббса в необратимом процессе

Таблица 6.2

Стандартные энтальпии образования и стандартные энергии Гиббса образования некоторых веществ при 298 К

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль
1	2	3	4	5	6
Al ₂ O ₃ (корунд)	-1676,0	-1582	HJ (г)	+26,6	+1,8
CH ₄ (г)	-74,9	-50,8	H ₂ O (г)	-241,8	-228,6

Окончание табл. 6.2

Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль	Вещество	ΔH^0 , кДж/моль	ΔG^0 , кДж/моль
1	2	3	4	5	6
C_2H_2 (г)	+226,8	+208,4	H_2O (ж)	-285,8	-237,2
CO (г)	-110,5	-137,1	H_2S (г)	-20,9	-33,6
CO_2 (г)	-393,5	-394,4	MgO (к)	-601,8	-569,6
CH_3OH (г)	-204,0	-161,7	$MgCO_3$ (к)	-1 111,2	-1 030,0
CaO (к)	-635,5	-604,2	$MgSO_4$ (к)	-1 275,0	-1 172,0
$CaCO_3$ (к)	-1207,0	-1 127,7	NH_3 (г)	-46,2	-16,7
$CaSO_4$ (к)	-1422,1	-1 312,6	NO (г)	+90,2	+86,6
FeO (к)	-264,8	-244,3	NO_2 (г)	+33,0	+51,5
Fe_2O_3 (к)	-822,2	-740,3	N_2O (г)	+82,0	+104,1
HCl (г)	-91,8	-94,8	SO_2 (г)	-296,9	-300,2
			SO_3 (г)	-395,8	-371,2

Пользуясь данными табл. 6.2, можно непосредственно рассчитать изменение энергии Гиббса для многих реакций. Например, для синтеза аммиака при 298 К $\Delta G^0 = 2\Delta G_{NH_3}^0$ ($\Delta G_{N_2}^0 + 3\Delta G_{H_2}^0 = -2 \cdot 16,7 = -33,4$ кДж. Это значение в точности совпадает с ΔG^0 , вычисленным ранее другим методом. Однако для температур, отличных от 298 К, прямое определение ΔG^0 с использованием стандартных энергий Гиббса образования веществ исключено.

Следует добавить, что термодинамическая возможность протекания химических реакций не всегда соответствует реально наблюдаемым явлениям. Так, для каждого из процессов: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ и $2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3$ ΔG^0 при комнатной температуре имеют отрицательные значения. Но, как известно, смеси H_2 и O_2 , H_2 и Cl_2 , Al и Fe_2O_3 весьма устойчивы и нереакционноспособны. Это означает: химическое взаимодействие принципиально возможно, но в данных конкретных условиях не реализуется. В смесях не наблюдается видимых изменений из-за бесконечно малой скорости процессов. Последняя, в свою очередь, обусловлена кинетическими затруднениями — барьером активации. Доста-

точно ускорить процессы введением катализатора (H_2 и O_2), нагреванием (Al и Fe_2O_3) или освещением ярким солнечным светом (H_2 и Cl_2), как немедленно произойдет реакция.

Благодаря активационному барьеру окружающие нас вещества вполне устойчивы, существуют в том виде, в каком мы их привыкли видеть, и самопроизвольно не превращаются в другие вещества. Дерево и уголь, керосин и бензин, бумага и хлопок, жиры и сахар в контакте с воздухом представляют собой термодинамически неустойчивые системы, для которых $\Delta G^0 \ll 0$. При исчезновении энергии активации все эти твердые и жидкие вещества в обычных условиях мгновенно воспламенились бы сами собой, и мир стал бы иным.

6.6. Понятие о химической кинетике. Скорость химических реакций

Итак, благодаря термодинамике можно установить принципиальную возможность осуществления химической реакции. Следующий этап — управление ее скоростью.

Химической кинетикой называют учение о скорости химических реакций и зависимости ее от различных условий — природы и концентрации реагирующих веществ, температуры, присутствия катализаторов и других факторов. Под **скоростью реакции** понимают изменение концентрации реагирующих веществ или продуктов реакции в единицу времени.

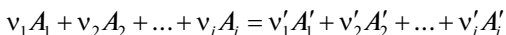
Рассматривая вопрос о скорости реакций, следует различать **гомогенные реакции** (протекают в гомогенных системах) и **гетерогенные реакции** (протекают в гетерогенных системах). Гомогенные системы состоят только из одной фазы, а гетерогенные — из нескольких фаз. **Фазой** называют группу однородных частей системы, обладающих одинаковым химическим составом и одинаковыми свойствами, но отграниченных от остальных частей системы поверхностью раздела. Фазы должны иметь такие размеры, чтобы к ним можно было применить понятия температуры, давления и чтобы они, в принципе, могли быть механически отделены друг от друга. Примером гомогенной реакции служит взаимодействие растворов серной кислоты и гидроксида натрия, образующих при сливании одну фазу (жидкую). Растворение цинка в соляной кислоте представляет собой гетерогенную реакцию, ибо протекает в двухфазной системе, у которой одна фаза — твердая (цинк),

а другая — жидкая (кислота). Гомогенные реакции протекают во всем объеме системы, гетерогенные — только на поверхности раздела фаз, где соприкасаются друг с другом реагирующие вещества.

Еще в самом начале исследований по химической кинетике было сделано очевидное предположение, что химическое взаимодействие между частицами исходных веществ (молекулами, ионами) возможно лишь в момент их столкновения. Только при соударении частиц могут совершаться те переходы электронов и перегруппировки атомов, в результате которых образуются молекулы новых веществ — продуктов реакции. Однако число соударений, в свою очередь, будет тем выше, чем больше содержание частиц исходных веществ в единице объема, т. е. чем больше их концентрация. В 1864 г. К. Гультберг и П. Вааге экспериментально показали, что:

- *скорость гомогенной реакции, протекающей при постоянной температуре, прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ.*

Так, для реакции общего вида



скорость ее ν выражается формулой

$$\nu = k [A_1]^{\nu_1} [A_2]^{\nu_2} \dots [A_i]^{\nu_i},$$

где $[A_1], [A_2] \dots [A_i]$ — концентрации соответствующих веществ;

ν_i и ν'_i — стехиометрические коэффициенты;

k — константа скорости реакции.

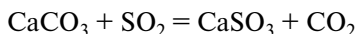
Приведенная математическая зависимость носит название закона *действия масс* и является основным законом химической кинетики.

Как видно, концентрации веществ берутся в степенях, равных стехиометрическим коэффициентам. Показатели этих степеней $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i$ в кинетическом уравнении определяют *порядок реакции* по веществам A_1, A_2, \dots, A_i соответственно, а сумма всех показателей — общий порядок реакции ν : $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_i$. В зависимости от ν различают реакции первого, второго и более высокого порядка. Порядок реакции может быть дробным.

Константа скорости k для данной реакции при неизменной температуре есть величина постоянная. Численно она соот-

ветствует скорости реакции, если концентрация реагирующих веществ равна единице, т. е. при $[A_1] = [A_2] = [A_i] = 1 \text{ v} = k$.

В случае гетерогенной реакции учитывают только те исходные вещества, которые находятся в газовой фазе или в растворе. Твердые вещества не учитывают, ибо их концентрация остается неизменной, поскольку остается неизменной и поверхность взаимодействия. Так, для процесса разрушения известняка или мрамора диоксидом серы, содержащимся в виде примеси в атмосферном воздухе,



скорость прямой реакции согласно закону действия масс выразится уравнением

$$\text{v} = k[\text{CaCO}_3] \cdot [\text{SO}_2].$$

Но $k[\text{CaCO}_3]$ — постоянная величина, так как константа скорости и концентрация твердого вещества постоянны. Обозначим произведение постоянных величин через k' . Тогда $\text{v} = k'[\text{SO}_2]$, следовательно, скорость реакции пропорциональна только концентрации диоксида серы.

6.7. Влияние температуры на скорость реакции

Температура сильно влияет на скорость химических реакций. Согласно эмпирическому правилу Вант-Гоффа (1884), при повышении температуры на 10 градусов скорость большинства реакций возрастает в 2–4 раза. Число, показывающее, во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на 10 градусов, называется **температурным коэффициентом** скорости данной реакции.

Наблюдаемый характер зависимости скорости химических реакций в первую очередь обусловлен увеличением числа столкновений взаимодействующих частиц. Однако, как показывают расчеты, выполненные в соответствии с молекулярно-кинетической теорией газов и жидкостей, при повышении температуры на 10 градусов число столкновений растет в среднем всего лишь на 1–2%. Само же это число — огромное: в 1 см^3 газа при 10^5 Па и 500°C оно достигает 10^{28} соударений в секунду. Если бы каждое соударение завершалось химическим взаимодействием, то практически все реакции заканчивались бы мгновенно, подобно взрыву. Например, реакция между H_2 и I_2 в указанных условиях завершалась бы за время порядка 10^{-10} с . На самом же деле скорость этой реакции

в 10^{14} раз меньше. Таким образом, следует допустить, что не любое столкновение молекул реагирующих веществ приводит к образованию продуктов реакций.

Согласно С. Аррениусу (1889), реакционноспособными являются не все молекулы данной системы, а только некоторые из них. Для протекания химической реакции необходимо сначала разорвать или ослабить связи между атомами в молекулах исходных веществ. На это следует затратить определенную энергию. Если уровень кинетической энергии сталкивающихся молекул достаточен, то столкновение может оказаться эффективным и завершиться перестройкой атомов с образованием молекулы нового вещества — продукта реакции.

Молекулы, обладающие запасом энергии, достаточным для осуществления данной реакции в определенных условиях, называются *активными*. Физическая природа таких молекул вытекает из молекулярно-кинетической теории газов, согласно которой средняя энергия поступательного движения молекул при температуре T составляет $E_{\text{ср}} = \frac{3}{2}kT$, где k — постоянная Больцмана. Однако это не означает, что все молекулы в данный момент обладают одинаковой кинетической энергией и, следовательно, одинаковой скоростью движения. Напротив, распределение энергии и скоростей движения между отдельными молекулами всегда неравномерно.

Та дополнительная энергия, которую надо придать молекулам реагирующих веществ для того, чтобы сделать их активными, называется *энергией активации* E_a . Она определяется природой реагирующих веществ и служит важной кинетической характеристикой любой химической реакции. Уравнение Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

где e — основание натурального логарифма;

A — предэкспоненциальный множитель, постоянный для данной реакции, отражает количественную взаимосвязь между константой скорости реакции k , температурой T и энергией активации E_a .

Экспоненциальный вид зависимости константы скорости реакции от температуры объясняет большие величины температурных коэффициентов скорости реакции. Из приведенного уравнения так же видно, что чем больше энергия активации, тем выше энергетический барьер, который должны преодолеть вступающие во взаимодействие молекулы вещества, тем меньше

будет при прочих равных условиях константа скорости и скорость реакции в целом. Поэтому реакции с очень малыми значениями E_a (меньше 40 кДж/моль) — к ним относятся реакции в растворах — практически протекают мгновенно. Напротив, если E_a очень велика (превышает 120 кДж/моль), например в случае окисления молекулярного азота или диоксида серы кислородом, то ход реакции при обычных температурах заметить невозможно.

Фундаментальным представлением в химической кинетике является представление об **активированном комплексе**, или *переходном состоянии*, на образование которого как раз и необходима энергия активации.

Роль этого комплекса рассмотрим на примере взаимодействия в газовой фазе иода и водорода с образованием иодоводорода:



На рисунке 6.5 изображена энергетическая схема этой реакции, детально изученной Боденштейном еще в конце прошлого века, при 350–550 °С.

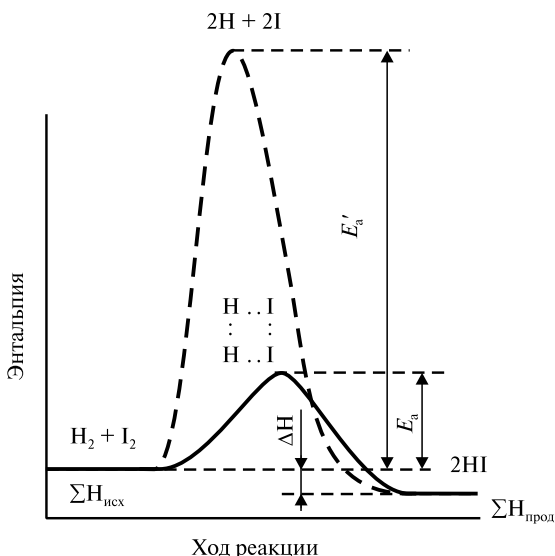
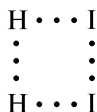


Рис. 6.5. Энергетическая диаграмма взаимодействия иода с водородом

В ходе химического превращения система из исходного энергетического состояния (с суммарной энтальпией всех компонентов $\Sigma H_{\text{исх}}$) переходит в конечное состояние (с суммарной энтальпией $\Sigma H_{\text{прод}}$) с изменением энтальпии $\Delta H = -15,9$ кДж. Во взаимодействие способны вступать только такие молекулы, которые имеют энергию, равную или превышающую энергию активации. Синтез иодоводорода совершается следующим образом. В некоторый момент времени при сближении активных молекул H_2 и I_2 , обладающих достаточной энергией для преодоления сил взаимного отталкивания, возникает промежуточное состояние — активированный комплекс определенной конфигурации:



В таком ассоциате молекулы исходных веществ еще не совсем исчезли, а молекулы продуктов реакции не совсем образовались. Поэтому по сути своей он является переходным. Будучи неустойчивым, активированный комплекс существует очень короткое время. Он быстро распадается с образованием конечного продукта реакции HI.

Квантово-химические расчеты показывают, что протекание реакции через образование активированного комплекса энергетически выгоднее, чем возникновение новых связей после полной диссоциации молекул исходных веществ. Если сравнить два возможных пути получения иодоводорода: через предварительную диссоциацию H_2 и I_2 и через формирование активированного комплекса, то окажется, что первый из них требует большей затраты энергии, характеризуется большей энергией активации ($E'_a > E_a$), а следовательно, по кинетическим соображениям менее вероятен. Действительно, экспериментально найденная энергия активации рассматриваемой реакции (170,5 кДж/моль) оказывается намного меньше, чем энергия полного разрыва связей в молекулах иода и водорода (580,5 кДж/моль). Поэтому большинство химических реакций проходит через формирование активированного комплекса.

Следует иметь в виду, что реакции, протекающие с образованием активированного комплекса какого-то одного вида, встречаются довольно редко. Гораздо чаще в ходе химического

взаимодействия возникают активированные комплексы различных составов и конфигураций, обуславливая появление целого ряда промежуточных веществ с высокой реакционной активностью: молекул, ионов или *свободных радикалов*.

Свободные радикалы — это частицы, обладающие неспаренными электронами, а потому крайне реакционноспособные: они стремятся использовать свою потенциальную возможность к установлению новой ковалентной связи. Такими частицами могут быть структурные фрагменты различных молекул, в частности атомы некоторых элементов с неспаренными *s*- (например, $\text{H}\cdot$, $\text{Na}\cdot$, $\text{K}\cdot$, $\text{Li}\cdot$) или *p*-электронами (например, $\text{Cl}\cdot$, $\text{Br}\cdot$, $\text{O}\cdot$, $\text{N}\cdot$). Неспаренный электрон может находиться так же у атома многоатомной частицы: $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{CH}$, $\cdot\text{HO}_2$, $\cdot\text{NH}_2$, $\cdot\text{SH}$.

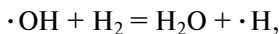
Промежуточные вещества, продолжительность существования которых исчисляется обычно долями секунды, быстро вступают во взаимодействие с исходными веществами и в конечном итоге образуются продукты реакции. В подобного рода реакциях стехиометрические уравнения отображают только начальное и конечное состояние веществ, т. е. суммарный эффект взаимодействия, но ничего не говорят о природе промежуточных компонентов.

6.8. Разветвленно-цепные, фотохимические и радиационные реакции

Если в результате одного элементарного акта возникает два или больше свободных радикалов, то такой процесс называется **разветвленно-цепным**. Число радикалов, а вместе с ним и скорость химического превращения в начальный момент времени будут быстро возрастать (рис. 6.6). Достигнув некоторого максимума, скорость процесса затем начнет снижаться по мере израсходования первоначальных веществ (рис. 6.7). Примером такой реакции может служить горение водорода при низких давлениях и температуре около 900°C . Цепи зарождаются в момент соударения молекул исходных веществ:



Радикал $\cdot\text{OH}$, взаимодействуя с водородом:



образует молекулу конечного продукта — воды и, кроме того, свободный атом водорода. В последующих элементарных актах возникает по два новых радикала на каждый исчезнувший:

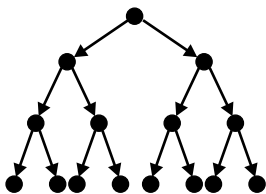
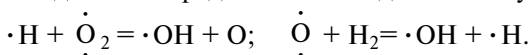


Рис. 6.6. Схема процесса лавинообразного нарастания скорости цепной реакции в случае разветвления цепи

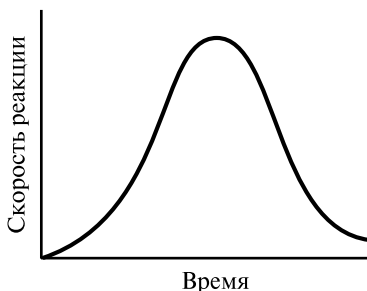


Рис. 6.7. Изменение скорости разветвленно-цепной реакции во времени

Число свободных радикалов лавинообразно возрастает и соответственно увеличивается скорость горения, придавая реакции взрывной характер (рис. 6.8).

Частицы с высокой реакционной способностью, в частности свободные радикалы, ионы, могут зарождаться и при воздействии на вещество лучистой энергии. Поглощая свет различных длин волн, молекулы переходят в возбужденное состояние: их энергия повышается, они становятся активными, способными к химическим превращениям различного характера. Реакции, протекающие под действием видимых, инфракрасных и ультрафиолетовых лучей света, называются **фотохимическими**. Основным законом фотохимии является закон Эйнштейна (1912), согласно которому один поглощенный квант энергии вызывает превращение одной молекулы.

Как показывает опыт, любой фотохимический процесс складывается из *первичного*, связанного с диссоциацией молекулы на свободные атомы и радикалы, и *вторичного*, протекающего

с участием ранее образовавшихся атомов и радикалов. Если вторичные процессы вовлекают большое число молекул веществ, то начинается цепная реакция. Например, смесь водорода с хлором может оставаться неизменной сколь угодно долгое время, но как только на нее попадает ультрафиолетовое излучение, происходит быстрое взаимодействие (рис. 6.9). Результатом поглощения кванта света является диссоциация молекул хлора (зарождение цепи):

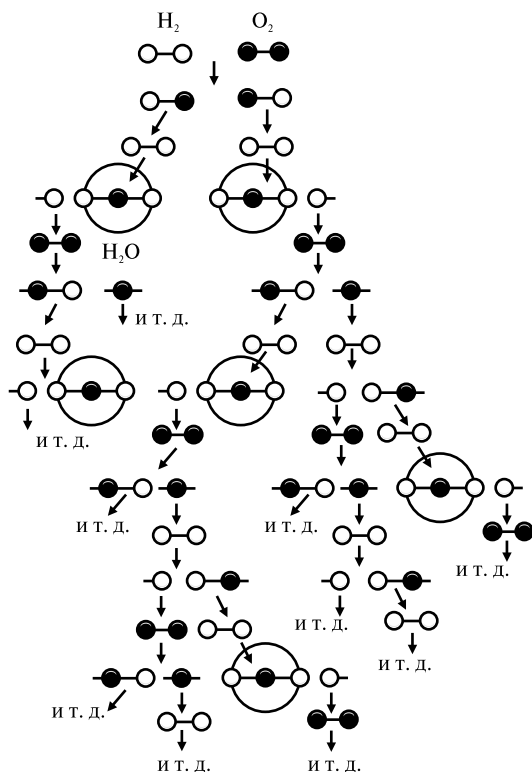
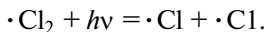


Рис. 6.8.
Разветвленная
цепная реакция
окисления (горения)
водорода

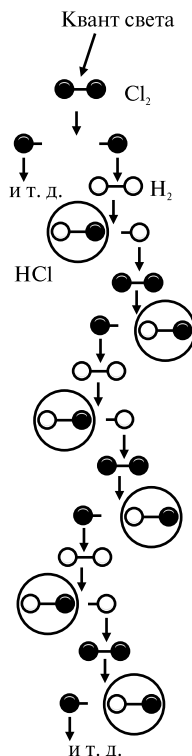
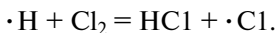
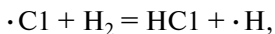


Рис. 6.9. Цепная реакция
взаимодействия между
газообразными водородом
и хлором при фотохимическом
ее инициировании

Следующие стадии обеспечивают поддержание цепной реакции без участия светового излучения:



Обрыв цепи ($\cdot\text{Cl} + \cdot\text{Cl} = \text{Cl}_2$; $\cdot\text{H} + \cdot\text{H} = \text{H}_2$) происходит после многократного повторения этих стадий. В итоге на каждый поглощенный квант приходится 10^5 молекул хлороводорода. В других случаях обрыв цепей или дезактивация возбужденных светом молекул могут оказаться настолько интенсивными, что отношение числа молекул продукта реакции к числу квантов энергии станет меньше единицы.

Чем короче длина волны света, чем больше соответственно его квант энергии, тем шире спектр вызываемых светом реакций. Так, возникновение радикалов при облучении дает возможность использовать свет для реакций полимеризации. Например, винилацетат при фотополимеризации образует поливинилацетат. Длина волны, необходимая для этого процесса, лежит уже почти в пределах видимой области — от 300 до 600 нм.

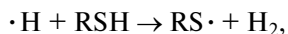
Еще более сильное действие на молекулы оказывают излучения больших энергий — рентгеновские лучи и ядерные излучения (α -частицы, протоны, нейтроны, γ -излучение и др.). Характерной особенностью протекающих в этих условиях *радиационных реакций* является разрыв связи между атомами в молекулах, образование валентно ненасыщенных атомов и радикалов, ионов, что приводит к той или иной цепи последующих химических превращений.

Возникновение активных частиц — радикалов — служит основной причиной разрушительного действия повышенных доз радиации на биологические системы. При облучении организма γ -лучами, β -частицами и т. д. в его клетках образуются радикалы. При этом большое содержание воды в клетках обуславливает развитие радиационных реакций прежде всего между молекулами воды и носителями радиационной энергии; особенно легко поэтому образуются радикалы $\cdot\text{H}$ и $\cdot\text{OH}$. Радикалы начинают цепные реакции, характерной чертой которых является появление нового радикала, вместо вошедшего в реакцию. Высокая химическая активность и способность к многократной регенерации по цепному механизму

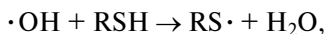
позволяет радикалам действовать на биологически важные вещества, внося дезорганизацию в биохимические системы и изменяя в них генетическую программу роста. Поражение желез эндокринной системы, в частности половых, вызывает увеличение числа возможных мутаций. Это приводит к тому, что не только облученный организм, но и его потомки могут длительно страдать от таких специфических заболеваний, как лейкемия, злокачественные опухоли и другие.

Существуют вещества, способные прочно связывать радикалы и тормозить развитие цепных реакций, тем самым они служат защитой организма от лучевых поражений. Действие, например, цистеина, цистеинамина и его производных основано на переходе сульфгидрильной группы SH в дисульфидную группу — S — S —.

Если обозначить молекулу цистеина RSH, можно записать его реакцию с радикалом $\cdot\text{H}$ в виде схемы:



Далее радикал $\cdot\text{OH}$ «улавливается» цистеином:



Образовавшееся вещество $\text{R} - \text{S} - \text{S} - \text{R}$, называемое *цистином*, не обладает токсическими свойствами и относительно быстро выводится из организма.

6.9. Катализ и катализаторы

Катализом называется изменение скорости химической реакции под действием особых веществ (катализаторов), химический состав и количество которых в результате реакции остаются неизменными.

Скорость химической реакции в присутствии катализаторов может увеличиваться или уменьшаться. В первом случае говорят о *положительном*, во втором — об *отрицательном* катализе. Отрицательный катализ часто называют *ингибированием*, а вещества, вызвавшие его, — *ингибиторами*.

Различают гомогенный и гетерогенный катализ. При *гомогенном* катализе катализатор и реагирующие вещества образуют

одну фазу. При *гетерогенном* катализе катализатор находится в системе в виде самостоятельной фазы, отделенной от других частей системы поверхностью раздела.

Примером гомогенного катализа может служить окисление растворенного в воде диоксида серы находящимся в том же растворе кислородом в присутствии ионов переходных металлов: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} . Здесь реагирующие вещества и катализатор образуют однородную систему без границы раздела. Однако тот же диоксид серы, находясь в газообразном состоянии, способен окисляться кислородом воздуха на поверхности твердых катализаторов — оксидов ванадия, железа, хрома. В этом случае система будет гетерогенной и катализ — также гетерогенным.

Хотя во время реакции катализатор остается в химически неизменном состоянии и не расходуется, в некоторых случаях возможны его физические изменения. Например, в ходе разложения KClO_3 катализатор — кристаллический MnO_2 — превращается в аморфный порошок. Претерпевает физические изменения и платина, ускоряя окисление SO_2 до SO_3 . Подобные факты свидетельствуют о том, что катализатор на определенном этапе взаимодействует с реагентами, хотя в конечном итоге он вновь выделяется — регенерируется. Такая точка зрения вполне согласуется с ранее изложенной теорией переходного состояния (активированного комплекса). В случае каталитических реакций переходным состоянием является образование промежуточного соединения, чаще всего одного из исходных веществ с катализатором. Однако экспериментальное обнаружение промежуточных компонентов — трудная задача из-за их чрезвычайной нестабильности и малого времени существования.

Ускорение процесса при участии катализатора в подавляющем большинстве случаев связано с уменьшением энергии активации нового пути реакции. Рассмотрим реакцию, которая в отсутствие катализатора описывается уравнением



Условимся, что при этом образуется активированный комплекс $\text{A} \cdots \text{B}$ с затратой энергии, соответствующей энергии активации прямого взаимодействия E_a (рис. 6.10).

В присутствии катализатора K реакция протекает в несколько стадий.

1. Образование промежуточного вещества АК в результате взаимодействия катализатора с одним из исходных веществ:



Этот процесс идет, в свою очередь, через образование активированного комплекса $A \cdots K$ с энергией активации E'_K .

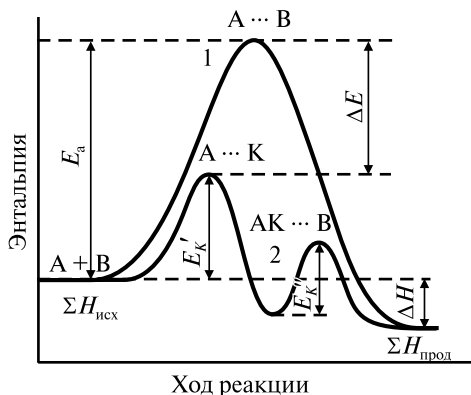
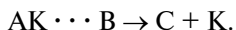


Рис. 6.10. Энергетическая схема некаталитической (1) и каталитической (2) реакции

2. Формирование активированного комплекса в ходе взаимодействия ранее образовавшегося промежуточного продукта АК со вторым компонентом реакции:

$AK + B \rightarrow AK \cdots B$, ему соответствует активационный барьер E''_K .

3. Образование конечного продукта и регенерация катализатора:



Если энергия активации всех стадий реакционного пути с участием катализатора (E'_K) ниже энергии активации реакции без катализатора (E_a), то многостадийный путь в присутствии катализатора оказывается энергетически более выгодным, чем прямое взаимодействие исходных реагентов, и введение

катализатора приведет к увеличению скорости реакции. Неравенство $E_a > E'_k$ является обязательным условием положительного катализа. Активные катализаторы снижают энергию активации процессов примерно на 25–40 кДж/моль. Например, энергия активации разложения H_2O_2 составляет 75,4 кДж/моль, а в присутствии коллоидной платины падает до 49,0 кДж/моль. Поскольку в выражение константы скорости реакции энергия активации входит в отрицательный показатель $k = Ae^{-E_a/(RT)}$, даже незначительное уменьшение ее приводит к существенному возрастанию скорости реакции. Поэтому при 25 °С скорость каталитического разложения H_2O_2 больше скорости разложения в отсутствие катализатора в $\exp(\Delta E_a/(RT)) = \exp(26\,400/8,314 \cdot 298) \approx 42\,600$ раз.

Катализ широко используется в химической промышленности и в смежных с ней отраслях, так как это способствует резкому повышению производительности технологических процессов (табл. 6.3). Окисление SO_2 в SO_3 при получении серной кислоты, конверсия углеводородного сырья до водорода и оксида углерода (II) — исходного компонента для получения аммиака и метанола, окисление NH_3 при производстве азотной кислоты, получение жидкого моторного топлива на основе ископаемых углей, гидрогенизация растительных масел и пр. — вот далеко не полный перечень примеров промышленного применения каталитических реакций.

Иногда оказывается желательным замедлить химические реакции, и тогда в системы вводят ингибиторы. Например, с помощью специально подобранных ингибиторов замедляют окислительные процессы в смазочных маслах, пищевых жирах, дизельном топливе, полимеризацию и старение полимеров. Для предотвращения взрывного возгорания в цилиндрах двигателей в бензин иногда добавляют антидетонатор — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$.

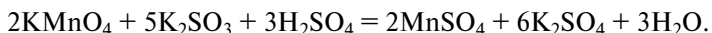
Иногда оказывается желательным замедлить химические реакции, и тогда в системы вводят ингибиторы. Например, с помощью специально подобранных ингибиторов замедляют окислительные процессы в смазочных маслах, пищевых жирах, дизельном топливе, полимеризацию и старение полимеров. Для предотвращения взрывного возгорания в цилиндрах двигателей в бензин иногда добавляют антидетонатор — тетраэтилсвинец $Pb(C_2H_5)_4$.

Таблица 6.3

Катализаторы в химической промышленности

Производство	Катализатор	Сведения о промежуточных продуктах
Синтез аммиака	Железо (активированное оксидами калия и алюминия)	Реакция идет через стадии: $N_2 \rightarrow 2N(адс)$ $H_2 \rightarrow 2H(адс)$ $N(адс) + H(адс) \rightarrow NH(адс)$ $NH(адс) + H(адс) \rightarrow NH_2(адс)$ $NH_2(адс) + H(адс) =$ $= NH_3(адс) \rightarrow NH_3$
Контактный метод получения серной кислоты $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$	Платина, соединения ванадия и $K_2S_2O_7$	Вероятно образование поверхностных оксидов на платине, окисляющих SO_2 . Соединения ванадия образуют промежуточные продукты
Получение азотной кислоты из аммиака: $4NH_3 + 5O_2 =$ $= 4NO + 5H_2O;$ $2NO + O_2 = 2NO_2$ $3NO_2 + H_2O =$ $= 2HNO_3 + NO$	Стадия окисления аммиака катализируется сплавом платины с родием	Поверхностные оксиды

Особым случаем катализа является так называемый **автокатализ**. Смысл его заключается в том, что процесс ускоряется одним из продуктов реакции. Примером может служить следующий процесс, происходящий в водном растворе:



При смешении растворов перманганата калия и сульфита калия малиново-красная окраска смеси сначала остается неизменной и лишь потом начинает изменяться, причем со все нарастающей скоростью. Процесс ускоряется ионами Mn^{2+} . Если их ввести в систему с самого начала, реакция совершается намного быстрее и не с нарастающей, а с убывающей скоростью.

6.10. Каталитические процессы в природных системах

Явления катализа многообразны, как многообразны и те системы, в которых они совершаются. Кроме технических

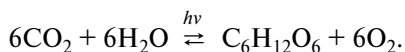
систем, о которых шла речь выше, они имеют место и в природных системах, в частности в биологических. Значительное число биохимических реакций, протекающих в клетках растений, животных и человека, являются каталитическими. Катализаторы в этом случае обычно называют *ферментами*, а реакции с их участием — *ферментативными*.

С помощью ферментов в живых организмах при невысоких температурах осуществляется огромное количество химических превращений, из которых складывается обмен веществ. Многие из этих процессов до сих пор вообще не удалось осуществить чисто химическим путем, т. е. без участия ферментов. Если же некоторые из них все-таки поддаются осуществлению, то лишь при создании очень жестких условий: высоких давлениях и температурах, значительных концентрациях реагирующих веществ. Протекание разнообразных биохимических процессов в естественных, мягких условиях (относительно низкие температуры, атмосферное давление, разбавленные растворы) возможно потому, что природа в ходе эволюционного развития создала высокоэффективные катализаторы — ферменты.

Ферменты могут быть выделены из живых организмов и в ряде случаев получены в виде индивидуальных химических соединений. По своему химическому строению они оказались белками или комплексами белков с какими-либо низкомолекулярными соединениями.

Каталитическое действие ферментов также связано с образованием промежуточного соединения одного из исходных веществ с ферментом, которое затем после взаимодействия со вторым исходным веществом превращается в конечный продукт реакции. На последней стадии этого цикла происходит регенерация фермента.

Ярким примером ферментативного процесса может служить фотосинтез. **Фотосинтез** — это синтез зелеными растениями органических веществ (углеводов, белков, жиров) из CO_2 , воды и минеральных солей с помощью энергии солнечного света, хлорофилла растений и соответствующих ферментов:



Фотосинтез — основной процесс образования органического вещества на Земле, определяющий глобальный кругово-

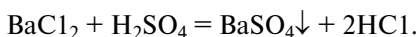
рот углерода, кислорода и других элементов. Только благодаря фотосинтезу живые существа обладают уникальной способностью улавливать энергию приходящего из Космоса солнечного света и аккумулировать ее в виде энергии сложных органических веществ, затем трансформировать в механическую, электрическую или тепловую энергию. Неживые тела, напротив, способны только рассеивать энергию солнечного света.

Ведущая роль в процессах почвообразования также принадлежит ферментам, выделяемым микроорганизмами. Общее содержание микроорганизмов в 1 г почвы исчисляется многими миллионами и даже миллиардами. Наиболее распространенную группу микроорганизмов составляют бактерии. Определенные бактерии вначале вызывают разложение (гниение) отмерших клеток растений и животных до недоокисленных органических соединений, другие затем продолжают окисление до минеральных соединений, используемых в дальнейшем растениями. Некоторая часть промежуточных продуктов разложения превращается в специфические высокомолекулярные вещества — гумусовые кислоты (гумус). Микроорганизмы также активно воздействуют при участии ферментов на минералы почвы, разрушая одни и участвуя в новообразовании других.

Ферменты отличаются чрезвычайно высокой избирательностью воздействия (селективностью) по отношению к химическому составу реагентов. В организме человека находится около 30 000 различных ферментов, каждый из которых служит эффективным катализатором соответствующей реакции. Так, слюна содержит фермент птиалин, который ускоряет превращение крахмала в сахар. Фермент, имеющийся в желудке, — пепсин — катализирует расщепление белков.

6.11. Обратимые реакции. Химическое равновесие

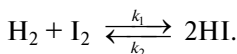
До сих пор мы рассматривали химические реакции, условно полагая, что они идут до конца, т. е. реагенты полностью превращаются в продукты реакции. В действительности же такое положение справедливо лишь для некоторых реакций, называемых *необратимыми*. Примером необратимых реакций могут служить реакции разложения известняка, реакции в растворах, сопровождающиеся образованием газообразного или труднорастворимого продукта, и другие:



Большинство химических процессов являются *обратимыми*, и по мере их протекания в системе создаются условия для противоположных изменений. Например, если смесь водорода и иода нагревать при 410 °С в закрытом сосуде, то лишь 78% исходных реагентов превращаются в иодоводород. При тех же условиях чистый иодоводород распадается на водород и иод, но не полностью, а лишь на 22%. Как в первом, так и во втором случае устанавливается состояние, которое при данной температуре характеризуется вполне определенным соотношением участников реакции. Строго говоря, необратимых реакций нет, и любой из процессов, рассмотренных как необратимый, может быть превращен в обратимый. Например, разложение карбоната кальция — реакция необратимая, если осуществляется в открытой системе, т. е. в системе, в которой возможно удаление оксида углерода (IV) из сферы реакции. Но при осуществлении той же реакции в замкнутой системе процесс диссоциации карбоната кальция идет не полностью, а лишь до тех пор, пока в системе не установится вполне определенное давление газа, препятствующее дальнейшей диссоциации. Абсолютное значение этого давления определяется температурой.

В уравнениях обратимых реакций вместо знака равенства обычно ставят стрелки, которые характеризуют одновременное протекание процессов в двух взаимно противоположных направлениях.

Рассмотрим в качестве примера образование иодоводорода из газообразных H_2 и I_2 :



Согласно закону действия масс, скорость прямой реакции выражается уравнением

$$v_1 = k_1 [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2],$$

а скорость обратной реакции — уравнением

$$v_2 = k_2 [\text{HI}]^2.$$

В начальный момент времени скорость синтеза HI максимальна (ибо максимальны концентрации H_2 и I_2), а скорость диссоциации равна нулю (в системе нацело отсутствует продукт HI). По мере расходования водорода и иода скорость прямой реакции постепенно уменьшается, а скорость обратной, напротив, возрастает в соответствии с накоплением в реакционном объеме HI (рис. 6.11). Неминуемо наступит такой момент, когда эти скорости станут одинаковыми: $v_1 = v_2$, и кривые скоростей пересекутся. Подобное состояние системы называется *химическим равновесием*. В рассматриваемом примере устанавливается равновесие между I_2 , H_2 и HI.

Начиная с этого момента времени, скорости v_1 и v_2 остаются неизменными. Условие равенства скоростей прямого и обратного процессов можно записать в виде

$$k_1 [H_2] \cdot [I_2] = k_2 [HI]^2,$$

откуда следует

$$\frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Отношение констант скоростей k_1/k_2 при данной температуре является также константой, называемой **константой равновесия K** :

$$\frac{k_1}{k_2} = K.$$

Тогда окончательно получим

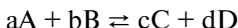
$$\frac{[HI]^2}{[H_2] \cdot [I_2]} = K.$$

Последнее уравнение представляет собой иную форму закона действия масс, а концентрации веществ, которые при этом устанавливаются, называют равновесными концентрациями. В состоянии химического равновесия химический состав системы сохраняется постоянным, хотя взаимодействие исходных H_2 и I_2 и диссоциация HI продолжают с одинаковыми скоростями. Поэтому такое равновесие является *динамическим*.

При данной температуре K есть постоянная величина. Она характеризует предел, до которого будет изменяться состав

системы $\text{H}_2 - \text{I}_2 - \text{HI}$ в ходе самопроизвольного синтеза HI или диссоциации HI на иод и водород. И в том и в другом случае соотношение концентраций $[\text{HI}]^2 / [\text{H}_2] [\text{I}_2]$ будет одинаковым.

Для реакции общего вида



константа равновесия определяется формулой

$$K = \frac{[\text{C}]^c \cdot [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a \cdot [\text{B}]^b}$$

где A , B , C и D — формулы веществ;

a , b , c и d — соответствующие коэффициенты в уравнении реакции.

Состояние химического равновесия и количественный критерий его — константа K — зависят только от особенностей данной реакции и от температуры. От наличия или отсутствия катализатора они не зависят.

Катализатор, открывая новый путь протекания реакции с более низким энергетическим барьером, в одинаковой мере изменяет энергию активации и прямой, и обратной реакции. Например, платина снижает энергию активации процесса синтеза HI из H_2 и I_2 приблизительно на 63 кДж/моль, но одновременно снижает на такую же величину энергию активации процесса диссоциации HI . Следовательно, отношение констант скорости прямой и обратной реакции, т. е. константа равновесия, до и после введения в реакционный объем катализатора остается неизменным. Однако *катализатор может существенно ускорить наступление равновесия*, и это обстоятельство широко используется в промышленных способах получения различных веществ.

6.12. Смещение химического равновесия

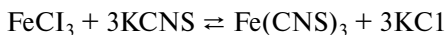
Следует подчеркнуть, что состояние химического равновесия в системе поддерживается до тех пор, пока сохраняются постоянными внешние факторы, основными из которых являются концентрация компонентов, давление, температура. При изменении какого-либо из факторов равновесие нарушится, в системе произойдет химическая реакция и в ней установится

другое, отличное от предыдущего, равновесие с новыми значениями равновесных концентраций веществ. Процесс изменения концентраций, обусловленный нарушением равновесия, называется *смещением*, или *сдвигом равновесия*.

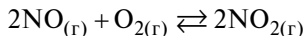
Направление сдвига равновесия в общем виде определяется **принципом Ле Шателье**:

- *если находящаяся в равновесии система подвергается внешнему воздействию, то равновесие смещается в сторону ослабления этого воздействия или противодействия ему.*

Так, понижение температуры смещает равновесие в направлении процессов, сопровождающихся выделением теплоты, а повышение температуры действует в противоположном направлении. Если в равновесную систему ввести дополнительное количество какого-либо вещества, то равновесие сместится в том направлении, в каком концентрация введенного вещества уменьшается. Например, добавление FeCl_3 к системе с растворенными компонентами



сдвинет равновесие вправо, что заметно по усилению интенсивности окраски раствора (роданид железа имеет кроваво-красную окраску). Если внешнее воздействие выражается в изменении давления, то необходимо сравнить число молекул в левой и правой частях уравнения. Обратимая реакция



при протекании в прямом направлении сопровождается уменьшением числа молекул и, следовательно, уменьшением давления при постоянном объеме реактора (реакционного сосуда) и постоянной температуре. Протекание реакции в обратном направлении сопровождается, напротив, увеличением и числа молекул, и давления внутри реактора. В соответствии с принципом Ле Шателье уменьшение давления как фактора внешнего воздействия на данную систему вызовет смещение равновесия в сторону исходных веществ, т. е. NO и O_2 . Очевидно, повышение давления сместит равновесие в сторону NO_2 .

Последнее рассуждение применимо лишь к тем реакциям, в которых участвуют газообразные компоненты. Если же ни один из компонентов не является газообразным, то равновесие при изменении давления не смещается.

На практике для достижения оптимального выхода продуктов следует учитывать влияние условий не только на положение равновесия, но и на скорость установления равновесия. Убедительной иллюстрацией к сказанному может служить промышленный синтез метанола (метилового спирта) из оксида углерода (II) и водорода:

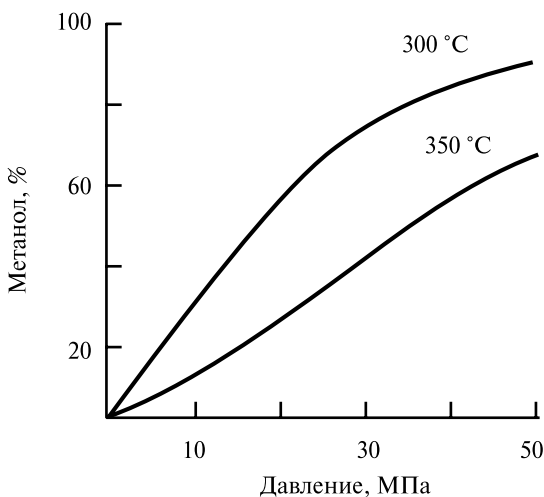
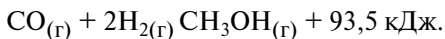


Рис. 6.11. Влияние температуры и давления на содержание метанола в равновесной смеси $\text{CO} - \text{H}_2 - \text{CH}_3\text{OH}$

Данный процесс экзотермичен и сопровождается значительным (трехкратным) сокращением объема газов. Согласно принципу Ле Шателье, понижение температуры способствует образованию метанола. Такой же эффект оказывает и повышение давления (рис. 6.11).

В соответствии с этим может показаться, что наиболее благоприятны температура ниже 300 °C и давление выше 50 МПа. Однако для достижения равновесия при указанной температуре требуется настолько большое время (из-за малой скорости реакции), что в реальных условиях приходится проводить

процесс при 350–400 °С (к тому же используя катализатор) и тем самым жертвовать равновесным выходом метанола ради повышения скорости его образования.

Учитывая затраты энергии на сжатие газов, давление порядка 30 МПа считается оптимальным при промышленном синтезе метанола.

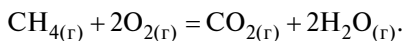
Вопросы для самоконтроля

Энергетические эффекты химических реакций

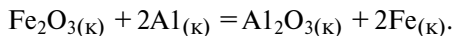
1. Какой смысл имеют функции A , Q , U , ΔU , S и ΔH ? При каких условиях они могут обращаться в нуль?

2. В каких случаях тепловой эффект химической реакции может быть назван и теплотой образования веществ?

3. Пользуясь данными табл. 6.2, вычислите ΔH° реакций:



Ответ: $\Delta H^\circ = -802,2 \text{ кДж}$.



Ответ: $\Delta H^\circ = -853,8 \text{ кДж}$.



Ответ: $\Delta H^\circ = +115,9 \text{ кДж}$.

4. Каким по знаку будет тепловой эффект химической реакции, если при ее протекании энтальпия смеси веществ уменьшается?

Движущая сила химических процессов

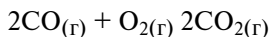
5. Укажите, в каком случае энтропия в аудитории будет больше: во время лекции или во время перерыва?

6. Вычислите изменения энергии Гиббса реакции

$\text{N}_{2(\text{г})} + \text{O}_{2(\text{г})} = 2\text{NO}_{(\text{г})}$ при 298 К и предскажите ее способность к самопроизвольному протеканию.

Ответ: $\Delta G^\circ = +173,2 \text{ кДж}$.

7. Вычислите температуру, при которой ΔG для реакции



обращается в нуль. Температурной зависимостью теплоемкости пренебречь.

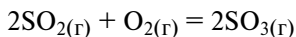
Ответ: 3 280 К.

8. Для некоторой реакции $\Delta G^\circ < 0$. Какие из приведенных утверждений правильны: а) в равновесной смеси преобладают исходные вещества; б) в равновесной смеси преобладают продукты реакции.

Ответ: б.

Кинетика, катализ и химическое равновесие

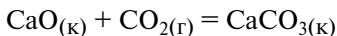
9. Как изменится скорость реакции, если втрое уменьшится объем реакционного сосуда?



Ответ: скорость реакции возрастет в 27 раз.

10. Как изменится скорость реакции при увеличении давления в реакционном сосуда в 10 раз?

Ответ: возрастет в 10 раз.

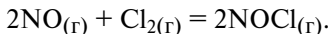


11. Приведите пример химической реакции, для которой была бы желательна сравнительно низкая энергия активации. В каких случаях желательно иметь более высокую энергию активации?

12. Энергия активации некоторой реакции в отсутствие катализатора равна 81,22 кДж/моль, а с катализатором — 56,12 кДж/моль. Во сколько раз возрастет скорость реакции в присутствии катализатора, если реакция протекает при 25 °С?

Ответ: в $2,5 \cdot 10^4$ раз.

13. На примере обратимой реакции расчетным путем покажите, что с увеличением давления ее равновесие смещается вправо. При расчетах следует исходить из неодинакового влияния давления на скорость прямой и обратной реакции.



Глава 7

ВОДА И ЕЕ СВОЙСТВА

7.1. Роль воды в обеспечении жизни на Земле

Вода — одно из наиболее распространенных веществ в природе. 70,8% общей поверхности земного шара занимают океаны, моря и соединяющие их проливы, лишь 29,2% приходится на долю суши.

В жизни Земли вода играет исключительно важную роль. Действие воды и ветра видоизменяют поверхность планеты, способствуя разрушению горных массивов и плоскогорий и в то же время формируя толщи осадочных пород на дне морей и океанов.

Океаны представляют собой огромный, практически неисчерпаемый источник минеральных и биологических ресурсов. Из 118 химических элементов, известных в настоящее время, в морской воде уже обнаружено 70. Несомненно, в недалеком будущем многие дефицитные элементы и их соединения будут добываться из Мирового океана.

Мировой океан является естественным терморегулятором нашей планеты: аккумулируя теплоту летом, моря и океаны отдают ее зимой, значительно смягчая климат Земли. Этому способствует и перенос теплоты из тропических зон морскими течениями. При охлаждении 1 м^3 воды на 1°C выделяется теплота, с помощью которой можно нагреть на 1°C $3\,000 \text{ м}^3$ воздуха. Этим объясняется более мягкий климат в регионах, расположенных вблизи водоемов.

Вода играет первостепенную роль в жизни растений, животных и человека. Она участвует в большинстве биохимических процессов и является средой, в которой протекают химические и биохимические реакции, обеспечивающие жизнедеятельность любого организма. Тело взрослого человека содержит 60–63% воды, причем для поддержания и обновления ее запасов ему требуется не менее 2–3 л воды в сутки. Ни одна отрасль современной экономики не обходится без воды: она используется как технологическое сырье, теплоноситель, охладитель, моющее средство, рабочее тело в гидравлических устройствах. Потребление воды непрерывно растет и задача водообеспечения все возрастающего населения планеты в XXI в. стала одной из основных проблем человечества.

7.2. Вода в природе. Состав природных вод

На Мировой океан, объем которого составляет около 1 338 млн км³, приходится основной запас поверхностных вод нашей планеты.

Воды Мирового океана представляют собой единое целое и имеют более или менее постоянный состав. Исключение составляют лишь воды некоторых внутренних морей и прибрежные акватории, которые подвергаются наибольшему антропогенному воздействию.

Морскую воду принято называть соленой. Под соленостью морской воды подразумевают массу сухих солей, содержащихся в 1 л воды. В Мировом океане соленость колеблется в пределах от 33 до 37 г на 1 литр и в среднем ее считают равной 35 г/л, или 3,5%. Из общего количества поверхностных вод Земли лишь 35 млн км³, или около 2,5%, приходится на долю пресной воды, представляющей наибольший интерес для человечества.

Пресной называют воду, содержащую не более 1 г растворенных солей в 1 л, т. е. воду, соленость которой не превышает 0,1%. На каждого жителя Земли приходится свыше 8 млн м³ пресной воды, однако подавляющая часть этих запасов (почти 70%, или 24 млн км³) аккумулирована в ледниковых покровах Арктики и Антарктиды и горных ледниках других материков. Эти ресурсы труднодоступны, человечеству предстоит использовать их в будущем.

Около 30% пресной воды сосредоточено в водоносных слоях под землей: ориентировочно объем подземных вод до глубины 2 000 м оценивается гидрогеологами в 23,4 млн км³, из которых 10,5 млн км³ составляют пресные воды. Определенные запасы влаги содержатся в почве, средняя влажность которой достигает 10% (по массе). Общий объем почвенных вод считают равным 16,5 тыс. км³.

Почти 176 тыс. км³ воды содержат озера, но лишь немногим более половины этих запасов (91 тыс. км³) приходится на долю пресных вод. Приблизительно 11,5 тыс. км³ пресной воды содержат болота — переувлажненные участки суши, покрытые специфической влаголюбивой растительностью. Однако наибольшее практическое значение имеет запас воды, содержащийся в руслах рек (около 2 120 км³, или 0,006%, ее мировых запасов). Из всех компонентов земной гидросферы именно речные воды представляют наибольший интерес, так как они служат основным источником пресной воды на Земле.

До 12 тыс. км³ воды содержится в атмосфере нашей планеты в виде водяного пара. При каждой температуре содержание паров в воздухе может достигать определенного значения, после чего (при насыщении паром) избыток влаги начинает конденсироваться в виде тумана, облаков, дождя.

Около 1,1 тыс. км³ составляет так называемая биологическая вода, входящая в состав растительных и животных организмов: их биомасса приблизительно на 60–80% состоит из воды.

Все природные воды Земли, в том числе и пресные, всегда содержат примеси органического или минерального происхождения. Эти вещества поступают в воду из атмосферы вместе с осадками, вымываются подземными водами из грунтов, сквозь которые они просачиваются, а поверхностными водами — из пород, слагающих русло и дно водоемов и водотоков, или являются продуктами жизнедеятельности и отмирания растительных и животных организмов, обитающих в воде.

Согласно классификации О.А. Алекина — известного гидрохимика, содержащиеся в природной воде примеси принято условно подразделять на 5 основных групп: 1) важнейшие ионы; 2) растворенные газы; 3) биогенные вещества; 4) микроэлементы; 5) органические вещества.

Из примесей первой группы в пресной воде в наибольших количествах содержатся катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+

и анионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} . Другие катионы (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}) и анионы (HSiO_3^- , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) встречаются значительно реже и в меньших количествах.

Среди газов, растворенных в воде, ведущее место занимают O_2 , CO_2 , N_2 , H_2S , CH_4 .

К **биогенным** примесям относят те соединения, с которыми связана жизнедеятельность растительных и животных организмов: различные формы азота (аммиачный, нитратный, нитритный), фосфора, кремния, железа.

К **микроэлементам** относят примеси, которые содержатся в воде в количествах, меньших $10^{-3}\%$; из них на качество воды больше всего влияют бром, иод, фтор, медь, кобальт, никель и некоторые другие.

Органическое вещество природных вод представлено различного рода растительными и животными организмами, микроорганизмами, а также продуктами их взаимодействия с окружающей средой.

Минерализация речной воды обычно колеблется в широких пределах — от 200 до 1000 мг/л, в зависимости от источника питания реки и местности, по которой она протекает. Минерализация воды озер, как правило, ниже, в пределах от 15 до 300 мг/л. Обычно минерализация поверхностных вод суши ниже на севере и выше на юге. Подземные воды различаются по уровню минерализации и солевого составу в очень широких пределах.

Совокупность основных свойств природной воды, обусловленных характером и концентрацией содержащихся в ней примесей, определяют качество воды. Для оценки качества природных вод выполняют их физико-химический анализ, определяя пригодность воды для использования ее в той или иной отрасли хозяйства.

7.3. Физические свойства воды. Аномалии воды

Вода встречается в природе как в свободном, так и в связанном состоянии. В свободном состоянии она находится в реках, морях, океанах, полярных и горных льдах, атмосферных парах, а в связанном состоянии входит в состав многих минералов (гидросиликаты, гипс, глины и т. п.), причем в некоторых из них содержание воды достигает нескольких десятков массовых процентов. Строго разграничить эти состояния при-

родной воды не всегда возможно, поскольку и в горных породах, и в почве, и в растительных и животных организмах вода находится частью в свободном, частью — в связанном виде.

Вода — одно из немногих веществ на Земле, которое существует в природе в трех агрегатных состояниях — твердом, жидком и газообразном, в зависимости от условий, в которых оно находится. Диаграмма состояния воды, показанная на рис. 7.1, характеризует зависимость фазовых превращений воды от температуры и давления. Любой точке диаграммы, представленной схематически (без строгого соблюдения масштаба), соответствуют определенные значения температуры (T) и давления (P).

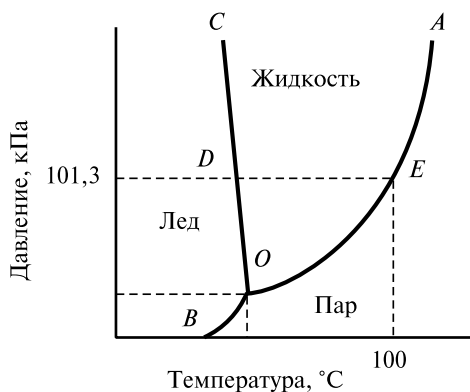


Рис. 7.1. *Диаграмма состояния воды*

Кривая OA , называемая *кривой кипения*, разграничивает области, в которых вода находится в виде пара и в виде жидкости. Каждая точка, лежащая на этой кривой, соответствует паре значений T и P , при которых вода и пар находятся в равновесии друг с другом.

Кривая OC на диаграмме состояния воды, называемая *кривой плавления*, разграничивает области, в которых вода присутствует в виде жидкости и в виде льда; точки, лежащие на этой кривой, отвечают парам значений T и P , при которых лед и вода сосуществуют, находятся в равновесии друг с другом.

Третья кривая диаграммы состояния воды OB — *кривая сублимации* — разграничивает области, в которых вода существует

в форме льда и в форме пара. Во всех точках, лежащих на этой кривой, лед и водяной пар находятся в равновесии.

Точка *O*, общая для всех кривых, называется *тройной точкой*: ей соответствует единственная пара значений температуры и давления, при которой все три агрегатных состояния воды — лед, жидкость и пар — могут находиться в состоянии равновесия.

Справа кривая кипения *OA* оканчивается в *критической точке*. При температуре, которая отвечает этой точке, — *критической температуре* — величины, характеризующие физические свойства жидкости и пара, становятся одинаковыми. Как следствие этого — различие между жидким и парообразным состоянием исчезает.

Значения критических температуры и давления для различных веществ различны. Так, для воды $t_{\text{крит}} = 374,2^\circ\text{C}$ ($T = 647,35\text{ K}$), $P_{\text{крит}} = 22,12\text{ МПа}$, для водорода $t_{\text{крит}} = -239,9^\circ\text{C}$ ($T = 33,25\text{ K}$), $P_{\text{крит}} = 1,30\text{ МПа}$.

Важной особенностью воды, отличающей ее от других веществ, является понижение температуры плавления льда с ростом давления. Указанное обстоятельство находит отражение на диаграмме. Кривая плавления *OC* на ней идет вверх влево, тогда как почти для всех других веществ она идет вверх вправо.

Те превращения, которые происходят с водой при атмосферном давлении, отражаются на диаграмме состояниями точками или отрезками, расположенными на горизонтали, отвечающей 101,3 кПа (760 мм рт. ст., 1 атм). Так, плавление льда, или кристаллизация воды, отвечает точке *D* (рис. 7.1), нагревание или охлаждение воды — отрезку *DE* и т. п.

Вода обладает рядом аномальных физических свойств, которые имеют огромное значение для важнейших природных процессов и самого существования жизни на Земле.

Для вещества с небольшой молекулярной массой вода обладает необычно высокими температурами плавления и кипения: например, метан CH_4 , имеющий молекулярную массу, близкую к молекулярной массе воды, кипит при 89 К, тогда как вода кипит при температуре 373 К.

Удельная теплоемкость воды также чрезвычайно велика: она составляет 4,184 Дж/(г · град), что в среднем в 2 раза выше, чем удельная теплоемкость большинства простых органических жидкостей, и в 30 раз выше теплоемкости ртути. Поэтому

огромные водяные массы океанов и морей медленно нагреваются в жаркое время года и медленно остывают зимой, являясь, как уже упоминалось выше, естественным регулятором климата на нашей планете.

Не менее важной аномалией воды является изменение ее плотности с изменением температуры. Все вещества на нашей планете, независимо от их агрегатного состояния, при нагревании расширяются, а при охлаждении — сжимаются. Поэтому при замерзании любой жидкости (кроме воды) ее твердые фазы, более плотные и более тяжелые, чем жидкие, опускаются вниз и жидкость при температуре ниже точки ее кристаллизации замерзает во всем объеме.

Плотность же воды при ее переходе из твердого состояния в жидкое не уменьшается, как у подавляющего большинства других веществ, а возрастает, достигая максимума при температуре 276,98 К. При нагревании выше этой температуры вода расширяется, как все вещества, и плотность ее уменьшается. Аномальное расширение воды при охлаждении ниже 276,98 К и последующем замерзании приводит к тому, что перемещение ее охлажденных слоев в глубину водоемов заканчивается при этой температуре. При дальнейшем понижении температуры поверхностный слой воды, обладающий меньшей плотностью, остается на поверхности водоема и замерзает, защищая нижележащие слои воды от дальнейшего охлаждения и промерзания. Благодаря этой аномалии свойств воды в водоемах сохраняется жизнь.

Вода обладает самым высоким поверхностным натяжением из всех жидкостей, за исключением ртути. Эта аномалия воды, ее способность к смачиванию, «прилипанию» к поверхности многих твердых тел, обуславливает так называемые капиллярные явления, т. е. подъем воды на значительную высоту по тончайшим трубочкам — капиллярам. По капиллярам почвы грунтовые воды поднимаются вверх к корневой системе растений, что позволяет последним за период вегетации «выкачивать» из почвы необходимую им влагу. Те же капиллярные явления обуславливают поднятие влаги по стволу растения на десятки метров и обеспечивают влагой листву деревьев.

Вода имеет аномально высокую диэлектрическую постоянную: если принять диэлектрическую постоянную вакуума равной единице, то диэлектрическая постоянная воды равна 79,6 (при 20 °С). Это значит, что в воде разноименно заряженные

частицы притягиваются с силой, в 79,6 раза меньшей той, с которой они взаимодействовали бы в вакууме. Благодаря этой аномалии вода обладает большей растворяющей и ионизирующей способностью, чем другие жидкости. Вода растворяет в себе практически все вещества, существующие на Земле, хотя и в разной степени. При этом многие растворенные в ней вещества диссоциируют на ионы и в таком виде участвуют в химических и биохимических процессах, что существенно ускоряет протекание реакций.

Все аномальные особенности воды связаны с ее структурой и способностью молекул воды образовывать молекулярные ассоциаты.

7.4. Структура воды. Химические свойства воды

Молекула воды состоит из атома кислорода и двух атомов водорода, причем валентный угол $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ ($104^\circ 31'$) близок к тетраэдрическому ($109^\circ 50'$). Межъядерные расстояния $\text{O} - \text{H}$ близки к 0,1 нм, тогда как расстояние между ядрами атомов водорода равно приблизительно 0,150 нм. Из шести электронов, составляющих внешний электронный слой атома кислорода, два образуют ковалентные полярные связи $\text{O} - \text{H}$, а остальные составляют две неподеленные пары. Общие электронные пары, образующие связи $\text{O} - \text{H}$, смещены к кислороду, в результате чего атомы водорода приобретают эффективные положительные заряды (рис. 7.2). В то же время центры отрицательных зарядов неподеленных электронных пар атома кислорода смещены относительно ядра атома, в результате создаются два отрицательных полюса.

Благодаря такому распределению зарядов молекула воды полярна и имеет значительный электрический момент диполя — $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Этим и объясняется ряд аномальных физических свойств воды и ее способность к образованию межмолекулярных водородных связей.

Когда вода находится в парообразном состоянии, ее молекулярная масса равна 18, что соответствует ее простейшей формуле H_2O . Однако эксперименты по изучению растворов воды в других растворителях доказывают, что молекулярная масса жидкой воды имеет большее значение. Очевидно, в жидкой воде происходит ассоциация молекул, т. е. их соединение в более сложные агрегаты. Как уже говорилось выше,

ассоциация (димеризация) молекул воды осуществляется за счет возникновения между ними дополнительных водородных связей (см. гл. 4).

Когда вода находится в твердом состоянии, т. е. в форме льда, атом кислорода каждой молекулы участвует в образовании двух водородных связей с соседними молекулами. Молекулы воды в толще льда располагаются слоями, между которыми имеются пустоты, по размерам несколько превышающие размеры молекул H_2O (рис. 7.3). При плавлении льда часть водородных связей разрушается. Жидкая вода при температурах, близких к 273 К (0 °С), содержит как остатки структуры льда, так и отдельные молекулы, которые могут размещаться в пустотах остаточных кристаллов льда. При этом «упаковка» молекул H_2O становится более плотной, ее объем уменьшается, а плотность возрастает. При дальнейшем нагревании воды этот процесс продолжается и в интервале температур от 0 до 3,98 °С превалирует над процессом теплового расширения, так что плотность воды продолжает возрастать. Однако при превышении 3,98 °С влияние теплового движения молекул усиливается настолько, что плотность воды начинает уменьшаться.

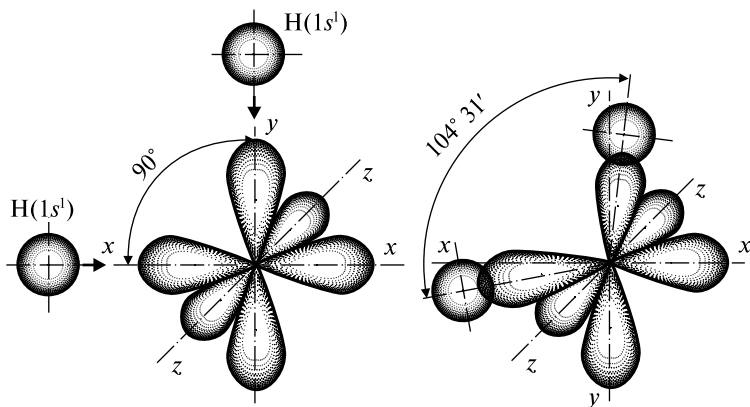


Рис. 7.2. Схема образования молекулы воды

При нагревании воды часть теплоты расходуется на разрыв водородных связей, энергия которых достигает 25 кДж/моль. Этим объясняется аномально высокая теплоемкость воды.

При температуре около 293 К (20 °С) в жидкой воде сохраняется еще почти половина всех водородных связей, но молекулы связываются ими уже не в сложные структуры, а попарно и образуют димеры воды (H_2O)₂. Водородные связи между молекулами воды полностью разрываются лишь при переходе воды в парообразное состояние.

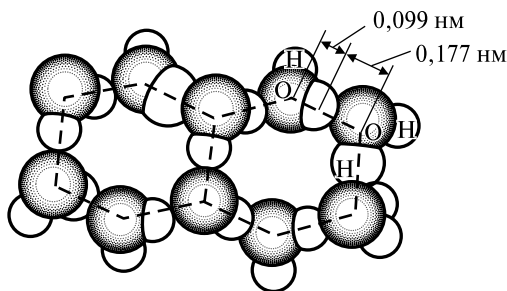
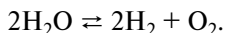


Рис. 7.3. Расположение молекул H_2O в кристаллической решетке льда

Атомы кислорода и водорода в молекуле воды связаны между собой весьма прочно — энергия образования молекулы H_2O из атомов в газообразном состоянии — 926,3 кДж/моль. При этом молекула H_2O присоединяет электроны лишь при взаимодействии с сильными восстановителями, а сама не имеет слабо связанных электронов (потенциал ионизации молекулы H_2O равен 12,56 В). Поэтому в обычных условиях вода не проявляет ни окислительных, ни восстановительных свойств.

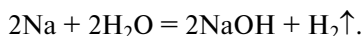
Вода обладает значительной устойчивостью к нагреванию. Однако при температуре выше 1000 °С водяной пар начинает разлагаться:



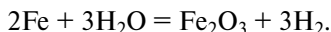
Этот процесс называется **термической диссоциацией**. Она протекает с поглощением теплоты, поэтому, согласно принципу Ле Шателье, чем выше температура, тем в большей степени разлагается вода. Но даже при 2 000 °С степень терми-

ческой диссоциации воды не превышает 2%, следовательно, равновесие между газообразной водой и продуктами ее диссоциации (H_2 и O_2) все еще остается сдвинутым в сторону воды. При охлаждении же ниже 1000°C равновесие практически полностью сдвигается в этом направлении.

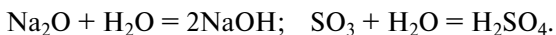
Вместе с тем вода является веществом, весьма активным в химическом отношении. Наиболее активные металлы (Na , K , Ca , Ba и др.) взаимодействуют с водой уже при комнатной температуре, выделяя водород и образуя соответствующий гидроксид:



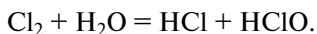
Магний сравнительно быстро реагирует лишь с кипящей водой, а менее активные металлы требуют еще более высоких температур. Так, железо взаимодействует с водяным паром лишь при температуре красного каления:



Вода вступает в реакцию присоединения с оксидами, образуя гидроксиды основного или кислотного характера:



С водой взаимодействуют и активные неметаллы (фтор, хлор и др.), образуя соответствующие кислоты, например:



Вода является катализатором многих химических процессов. Так, в отсутствие следов влаги натрий не окисляется на воздухе, хлор не взаимодействует с металлами, фтороводород не разрушает стекло.

Многие соли взаимодействуют с водой с образованием кристаллогидратов (например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) или вступают в реакцию обменного разложения — гидролиз.

Даже с химически инертными веществами — благородными газами, предельными углеводородами — вода в определенных условиях способна образовывать соединения, например $\text{Xe} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ и т. п., которые выпадают в виде кристаллов при температуре от 0 до 24°C . Подобные соединения возникают в результате того, что молекулы газа («гости») заполняют межмолекулярные полости,

которые имеются в структуре воды («хозяина»); они называются *соединениями включения*, или *клатратами*.

Клатраты являются неустойчивыми соединениями, которые могут существовать только при сравнительно низких температурах. Это связано с тем, что в клатратных соединениях между молекулами «гостя» и «хозяина» возникают лишь слабые межмолекулярные связи: включенная молекула не может покинуть своего места в полости кристалла вследствие пространственных затруднений.

Кроме обычной воды существует так называемая **тяжелая вода**. Она может быть получена при электролизе обычной воды, которая наряду с молекулами H_2O содержит также незначительное количество молекул D_2O . Последние образованы тяжелым изотопом водорода — дейтерием D . В процессе электролиза разложению подвергаются преимущественно молекулы H_2O , поэтому при длительном электролизе воды ее остаток постепенно обогащается молекулами D_2O . После многократного повторения электролиза в 1933 г. впервые удалось выделить небольшое количество тяжелой воды, состоящей практически из одних молекул D_2O .

По своим химическим и физическим свойствам тяжелая вода существенно отличается от обычной. В частности, химические реакции с участием тяжелой воды протекают медленнее. Плотность тяжелой воды при 25°C составляет $1,104\text{ г/см}^3$ (у обычной $0,997\text{ г/см}^3$), температура кипения $101,4^\circ\text{C}$ (100°C), замерзания $3,8^\circ\text{C}$ (0°C). Максимальная плотность у тяжелой воды зафиксирована при $11,6^\circ\text{C}$, в то время как у обычной — при -4°C .

В 1951 г. была получена сверхтяжелая вода (T_2O), которая представляет собой оксид слаборадиоактивного трития T , или ^3_1H . Существует также **полутяжелая вода** HOD .

Наряду с присутствующими в природных условиях тремя изотопами водорода ^1_1H , ^2_1H , ^3_1H и искусственно полученными короткоживущими ^4_1H , ^5_1H , известно девять изотопов кислорода: $^{13}_8\text{O}$, $^{14}_8\text{O}$, $^{15}_8\text{O}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$, $^{19}_8\text{O}$, $^{20}_8\text{O}$ и $^{24}_8\text{O}$. Следовательно, соединение, которое называется водой, представляет собой 135 изотопных разновидностей воды.

Основную массу воды составляют молекулы H_2^{16}O (99,73%) и только 0,27% приходится на молярную долю остальных восьми стабильных изотопов (H_2^{17}O , H_2^{18}O , $\text{H}^1\text{D}^{16}\text{O}$, $\text{H}^1\text{D}^{17}\text{O}$, $\text{H}^1\text{D}^{18}\text{O}$, D_2^{16}O , D_2^{17}O , D_2^{18}O).

7.5. Показатели качества природных вод

Для оценки качества природных вод определяют их физические и химические показатели.

Физические показатели качества воды. К ним относятся: температура, запах, вкус, прозрачность, мутность, цветность, плотность и т. д.

Температура воды зависит от времени года и от температуры тех грунтов, с которыми она соприкасается. На водах подземных источников сезонные колебания температур называются мало, поэтому температура этих вод держится почти постоянной. Поверхностные воды меняют температуру в широких пределах, например вода реки Невы в течение года изменяет свою температуру от 0,1 до 18 °С, а вода Днепра — от 1 до 28 °С.

Оптимальная температура воды, предназначенной для питья, должна быть не выше 11 °С и не ниже 7 °С. Вода с такой температурой имеет наиболее приятный и освежающий вкус. Вода с высокой температурой содержит в себе мало растворимых газов, поэтому она плохо утоляет жажду и неприятна на вкус.

Запах и вкус воды зависят от температуры растворимых в воде газов и от химического состава примесей.

Причина запаха и привкуса воды объясняется присутствием, например, сероводорода и продуктов разложения растительных организмов, которые образуются при цветении водоемов, т. е. массовом развитии взвешенных водорослей. Со временем они отмирают, осаждаются на дно и разрушаются там гнилостными микробами (гниют) с выделением неприятно пахнущих веществ.

Приятный и освежающий вкус воде придают растворенные в ней газы (кислород и диоксид углерода), а также небольшие количества гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$.

Цвет природных вод открытых водоемов чаще всего обуславливается органическими веществами, присутствующими в почве.

Химические показатели качества воды. При определении химических показателей даются ответы на вопросы, весьма важные для практической оценки ее качества: а) пригодна ли вода для бытовых и технических нужд; б) нет ли в ней веществ, вызывающих коррозию металлов и бетона, или веществ, приводящих воду к вспениванию или отложению накипи.

Кроме того, на основании сопоставления результатов химического анализа природной воды с требованиями, предъявляемыми к очищенной воде, судят о том, каким процессам очистки следует подвергать природную воду для улучшения ее качества.

При полном санитарно-химическом анализе воды производят следующие определения: 1)* взвешенных веществ, мг/л; 2)* сухого остатка, мг/л; 3)* прокаленного остатка, мг/л; 4)* электропроводности, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$; 5)* окисляемости, $\text{мг} \cdot \text{О}_2/\text{л}$; 6)* растворенного кислорода, мг/л; 7)* биохимического потребления кислорода (БПК₅), мг/л; О_2 ; 8)* свободного хлора, мг/л; 9)* хлороемкости, мг/л; 10)* активной реакции среды, pH; 11)* кислотности, мэкв/л; 12)* щелочности, мэкв/л; 13)* ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} *, Mn^{2+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Cl^- *, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , I^- , мг/л; 14)* азотсодержащих веществ: азота аммонийных солей (NH_4^+), нитритов и нитратов, мг/л; 15)* жесткости воды, мэкв/л; 16)* уголекислоты, мг/л: а) общей; б)* свободной (CO_2), в)* гидрокарбонатной (HCO_3^-); карбонатной; д) равновесной; е)* агрессивной; 17) диоксида кремния SiO_2 , мг/л; 18) поверхностно-активных веществ; 19) сероводорода H_2S ; 20) ионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Sn^{2+} , мг/л.

Полный санитарно-химический анализ позволяет получить подробную характеристику воды, однако в полном анализе, как правило, нет надобности, и поэтому ограничиваются определениями, отмеченными звездочками.

Взвешенные вещества. К ним относятся крупные частицы (диаметром более 10^{-4} мм), которые задерживаются бумажными фильтрами. Взвешенные вещества характеризуют присутствие в воде глины, песка, частиц силикатных пород и пр. Количество взвешенных частиц в воде зависит от условий охраны источника и времени. Подземные воды содержат меньше указанных частиц, чем поверхностные, так как освобождаются от них при прохождении через грунт.

Сухой остаток, определяемый выпариванием фильтра, характеризует солесодержание и количество коллоидно-растворенных в воде веществ.

Прокаленный остаток позволяет определять наличие нелетучих примесей воды, которыми особенно богаты подземные воды.

Электропроводность позволяет судить о степени загрязнения воды электролитами, поскольку химически чистая вода практически не проводит электрический ток.

Окисляемость обусловлена присутствием в ней органических веществ и легко окисляющихся неорганических соединений (H_2S , Fe^{2+} , сульфитов, нитритов и др.). Она выражается массой кислорода, потраченного на окисление органических веществ, содержащихся в 1 л воды. При ее определении в качестве окислителя органических веществ применяют KMnO_4 (перманганатная окисляемость).

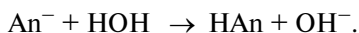
Наименьшей окисляемостью (около 2 мг/л) характеризуются артезианские воды, у озерных окисляемость составляет от 5 до 8 мг/л, у болотных вод — до 400 мг/л O_2 . Резкое повышение окисляемости свидетельствует о загрязнении источника, что требует принятия надлежащих мер.

Химическая потребность в кислороде (ХПК). Этот показатель дает представление о содержании в воде органических веществ, способных к окислению сильными окислителями (в данном случае дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Биохимическая потребность в кислороде (БПК) — показатель, применяемый для характеристики степени загрязнения сточных вод органическими примесями, способными разлагаться микроорганизмами с потреблением кислорода. Таким образом, БПК показывает, какое количество кислорода (мг/л) расходуется аэробными микроорганизмами на окисление органических примесей.

Хлороемкость, или **хлоропоглощаемость** воды, определяется количеством хлора (мг/л), расходуемого при его контакте в течение 30 мин с исследуемой водой на окисление примесей, содержащихся в воде (например, гуминовых веществ, продуктов распада клетчатки, белковых соединений, солей железа (II), нитратов, сульфидов и т. д.). Для чистых вод этот показатель лежит в пределах 2,0–2,5 мг/л. Его резкое повышение (как и кислорода) говорит о понижении качества воды.

Общая (титруемая) щелочность воды обусловлена присутствием в воде ионов OH^- , способных связываться с ионами водорода. Причиной появления щелочности в природной воде является гидролиз солей, образованных слабыми кислотами и сильными основаниями (карбонаты и гидрокарбонаты кальция), проходящий по схеме



Жесткость воды является важнейшим показателем качества воды, указывающим на содержание в ней хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов кальция и магния (см. гл. 7.8).

Активная реакция среды (рН). Для большинства природных вод рН соответствует среде, близкой к нейтральной (6,8–7,3). Постоянство рН природных вод обеспечивается наличием в них буферных смесей. Заметное изменение значения рН сигнализирует о произошедшем загрязнении воды продуктами распада органических соединений, сточными водами и пр.

Растворенный кислород. Этот газ попадает в воду из воздуха, а также может образоваться в результате жизнедеятельности зеленых растений, населяющих близкие к поверхности слои воды. Концентрация кислорода в воде зависит от загрязненности воды и ее температуры. Так, при 0 °С этот показатель при давлении 1 атм составляет 14,56 мг/л, а при 30 °С — почти в два раза меньше. Этим обстоятельством объясняется имеющий место массовый замор рыбы жарким летом в мелководных водоемах.

Сероводород H_2S в воде есть следствие микробиологического разложения белковых веществ, восстановления гипсовых пород, а также гидролиза сульфидов. Он губительно действует на рыб, придает воде запах тухлых яиц, резко снижает содержание растворенного в воде кислорода.

Диоксид углерода CO_2 попадает в воду вследствие разложения органических остатков в природных условиях — в воде и почве. В поверхностных водах (реках, озерах) его содержится не более 20 мг/л, а в подземных неминерализованных водах до 40 мг/л.

Иодиды и фториды. Отсутствие в питьевой воде иода сказывается на умственном развитии человека; при малой концентрации фтора (до 0,7 мг/л) развиваются болезни зубов: кариес (разрушение эмали) и флюороз (пятнистость эмали). Оптимальная доза фторидов лежит в пределах от 0,7 до 1,5 мг/л.

7.6. Требования к качеству воды

По целевому назначению вода классифицируется следующим образом: 1) питьевая вода, а также вода, используемая для пищевой, бродильной промышленности; 2) охлаждающая вода (для снижения температуры элементов конструкций, жидких и газообразных продуктов в холодильниках и кон-

денсаторах); 3) вода, используемая в паросиловом хозяйстве; 4) вода, предназначенная для технических целей, используемая на отдельных этапах производства продукции (бумажная, текстильная, кожевенная промышленность); 5) поливные воды и т. д.

Питьевая вода. Она должна быть безвредна для здоровья человека, иметь хорошие органолептические показатели (вкус, цвет, запах) и пригодна для хозяйственно-бытовых процессов. Ее показатели качества должны отвечать требованиям ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая» и ГОСТ 17.1.3.03-77 «Охрана природы. Гидросфера. Правила выбора и оценка качества источников централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения».

Бактериологические показатели воды

Общее количество бактерий в 1 мл воды, не более	100
Количество бактерий группы кишечной палочки, не более	3

Показатели токсических химических веществ воды (допустимые концентрации в воде химических веществ, которые могут содержаться в ней)

Алюминий остаточный (Al^{3+}), мг/л, не более	0,5
Бериллий, мг/л,	0,0002
Молибден, мг/л	0,25
Мышьяк, мг/л	0,05
Нитраты, мг/л	45,0
Полиакриламид, мг/л	2,0
Свинец, мг/л	0,03
Селен, мг/л	0,001
Стронций, мг/л	7,0
Фтор, мг/л,	
— для I и II климатических районов	1,5
— для III климатического района	1,2
— для IV климатического района	0,7

При обнаруживании в воде нескольких токсических веществ (за исключением фторидов, нитратов и радиоактивных веществ) сумма концентраций, выраженная в долях от максимально

допустимых концентраций каждого вещества в отдельности, не должна быть более 1. Расчет ведется по формуле

$$\frac{c_1}{C_1} + \frac{c_2}{C_2} + \dots + \frac{c_n}{C_n} \leq 1,$$

где c_1, c_2, \dots, c_n — обнаруженные концентрации, мг/л;

C_1, C_2, \dots, C_n — установленные нормы (предельно допустимые концентрации), мг/л.

При обнаружении в воде веществ, придающих привкус (сульфатов, хлоридов), сумма их концентраций, выраженная в долях от максимально допустимых концентраций каждого вещества в отдельности, не должна быть более 1.

ГОСТ 2874-82 распространяется на воду, применяемую в пищевой и бродительной промышленности.

В пивоваренном производстве употребляется вода, освобожденная от сульфата кальция CaSO_4 , препятствующего брожению солода.

Вода, используемая в винокуренном производстве, не должна содержать хлоридов кальция и магния, так как присутствие этих солей вредно отражается на жизнедеятельности дрожжей.

Другие отрасли пищевой промышленности предъявляют свои дополнительные требования к качеству используемой в производстве воды.

Вода для охлаждения. В качестве охлаждающей используется обычно необработанная природная вода. Такая вода должна обладать: а) возможно более низкой температурой; б) возможно меньшей временной жесткостью; в) возможно меньшим содержанием взвешенных веществ, особенно органического происхождения; г) незначительной постоянной жесткостью воды. Она не должна оказывать разрушающего действия на аппаратуру.

Особенно вредны взвешенные вещества, так как они вместе с соединениями, обуславливающими временную жесткость, оседают на стенках теплообменников.

При наличии в воде органических веществ и малом температурном перепаде в конденсаторах и холодильниках создаются благоприятные условия для развития микроорганизмов, которые в процессе своей жизнедеятельности могут привести к зарастанию поверхности труб.

Вода для технологических целей. К такой воде каждое производство предъявляет свои специфические требования. Так, например, для фотопромышленности, текстильной и бумажной промышленности требуется отсутствие в воде железа, марганца, кремниевой кислоты, ограничивается содержание хлоридов, органических веществ и т. д. В производстве искусственного волокна используется вода с низкой окисляемостью — не выше 2 мг/л O_2 , низкой жесткостью — 0,17–0,64 мэкв/л; ограничивается и содержание железа — не более 0,03 мг/л.

Вода для сельского хозяйства. Крупнейшим потребителем воды является сельское хозяйство.

Возможность использования природных вод для орошения в каждом отдельном случае зависит от их химического состава. Даже относительно невысокая минерализованность поливных вод может при длительном орошении привести к засолению почвы, что, в свою очередь, вызывает снижение ее продуктивности и даже выход засоленных почв из сельскохозяйственного землепользования. Поэтому орошение требует систематического наблюдения за химическим составом поливных вод.

Для орошения принято использовать воду, минерализованность которой не превышает 1,0–1,5 г/л. При этом она не должна содержать большого количества натрия во избежание осолонцевания орошаемых почв. Поливная вода не должна быть щелочной, поскольку орошение такими водами в засушливых районах приводит к содовому засолению почв, особенно токсичному для сельскохозяйственных культур.

На почвах с хорошей водопроницаемостью требования к химическому составу оросительной воды снижаются; на легких песчаных почвах возможен полив минерализованными и даже морскими водами. Повышенное содержание солей в поливных водах допускается при выпадении обильных атмосферных осадков, создающих в орошаемых почвах промывной режим, при небольших поливных нормах, соблюдении высокой агротехнической культуры, применении органических удобрений, насыщенности севооборота травами.

Кроме солевого состава, оценке подлежат содержание и состав взвесей в поливных водах. Взвеси с частицами крупнее 0,1–0,15 мм, выпадая в осадок, заливают оросительную сеть. Взвешенные частицы размером 0,1–0,005 мм имеют невысокую питательную ценность, но, поступая на поля с оросительной водой, улучшают физические свойства тяжелых почв,

увеличивая их водопроницаемость. Глинистые взвеси с размером частиц менее 0,005 мм представляют большую питательную ценность, однако высокое содержание их в оросительной воде ухудшает физические свойства почвы, ее водопроницаемость и аэрацию.

Вода, предназначенная для водопоя животных, согласно нормам, не должна уступать по качеству питьевой воде, однако требования, предъявляемые к таким свойствам, как запах, цвет, прозрачность, могут быть несколько снижены.

7.7. Улучшение качества природной воды и основные этапы водоподготовки

Требования, предъявляемые к воде, показателям ее качества, обуславливают выбор методов очистки природной воды. Ниже перечислены методы, наиболее часто применяемые на практике:

- удаление грубодисперсных веществ путем отстаивания, фильтрования с предварительной коагуляцией или сочетания этих методов;
- коагулирование — для удаления мелкодисперсной смеси;
- обеззараживание воды — уничтожение находящихся в ней патогенных микроорганизмов;
- стабилизация воды — для удаления из воды веществ, вызывающих коррозию металла и бетона;
- дегазация воды — для удаления растворенных в ней газов;
- устранение привкусов и запахов воды;
- умягчение и обессоливание воды;
- перевод временной жесткости в постоянную (импфирование воды);
- опреснение воды, применяемое в тех случаях, когда содержание солей в ней сильно повышено;
- корректирование содержания в воде железа, марганца, кремниевой кислоты и фтора;
- очистка воды от радиоактивных веществ.

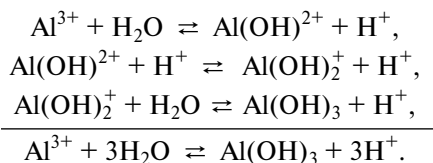
Осветлением называют процесс удаления из воды взвешенных частиц. Самые крупные из них удаляют отстаиванием, которое применяют как самостоятельный процесс или в сочетании с коагуляцией. Для ускорения процесса осветления фильтруют воду через слой зернистого материала — песка, антрацита, керамзита и т. п., причем скорость фильтрования определяется размерами частиц.

Тонкодисперсные взвеси удаляют из воды с помощью коагулирования, т. е. обработки воды химическими реагентами, которые вызывают укрупнение взвешенных частиц и ускоряют их осаждение. Природные воды нередко содержат во взвешенном состоянии почвенные органические вещества, кремниевую кислоту, различные глинистые минералы, которые при гидролизе образуют отрицательно заряженные коллоидные частицы. Добавление коагулянтов вызывает их осаждение. Обычно в качестве коагулянтов используют сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, оксихлорид алюминия $\text{Al}_2(\text{OH})_5 \cdot \text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и хлорид железа (III) или их смесь.

Обесцвечиванием называют комплекс процессов, способствующих удалению из воды окрашенных коллоидов и истинно растворенных веществ. Окрашенные коллоиды осаждаются в процессе коагуляции, а окрашенные растворенные вещества устраняют путем их окисления хлором, озоном, перманганатом калия или путем сорбирования их активированным углем.

Согласно современным представлениям процесс искусственного обесцвечивания воды протекает так. При добавлении к воде раствора коагулянтов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ или FeCl_3 в течение 30–180 с проходит гидролиз указанных солей с образованием коллоидных гидроксидов алюминия или железа, обладающих огромной активной поверхностью.

Гидролиз, в частности, солей алюминия, используемых в качестве коагулянтов, протекает в несколько стадий:



Содержащиеся в воде окрашенные коллоидные и высокомолекулярные примеси адсорбируются на поверхности частиц гидроксидов. Последние всплывают в виде пены и удаляются механическим путем.

Для уничтожения содержащихся в воде болезнетворных бактерий и вирусов проводят ее обеззараживание. Фильтрация воды и коагуляция содержащихся в ней коллоидов частично снижают ее бактериальную загрязненность. Тем не менее для полного обеззараживания воду дезинфицируют с помощью реагентов, убивающих патогенные микроорганизмы.

В практике водоочистки чаще всего используют химические методы дезинфекции, т. е. обработку воды газообразным хлором и его производными (хлорной известью $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, диоксидом хлора ClO_2 , гипохлоритом натрия NaClO , хлорамином NH_2Cl) а также озоном O_3 (рис. 7.4). В последние годы стали проводить обеззараживание воды при помощи ультрафиолетовых лучей. Особенно эффективны комбинированные методы обеззараживания, например, хлор-ультрафиолет, озон-ультрафиолет-ионы серебра и т. п.

Совокупность процессов отстаивания, фильтрования, коагуляции и обеззараживания воды составляет технологическую схему водоподготовки. В зависимости от объема обрабатываемой воды и необходимой степени очистки используют безреагентные и реагентные (рис. 7.5) схемы, которые отличаются размерами водоочистных сооружений и условиями их эксплуатации.

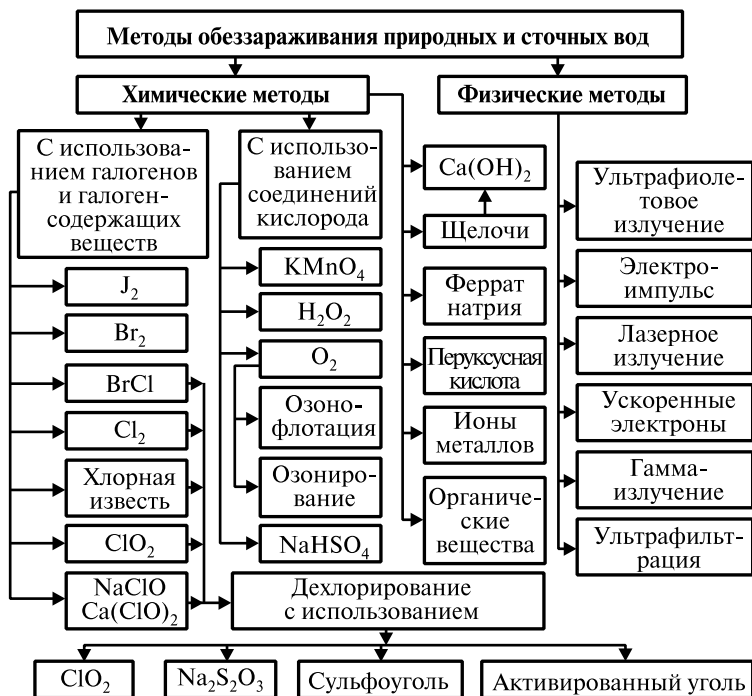


Рис. 7.4. Классификация методов обеззараживания вод различной категории

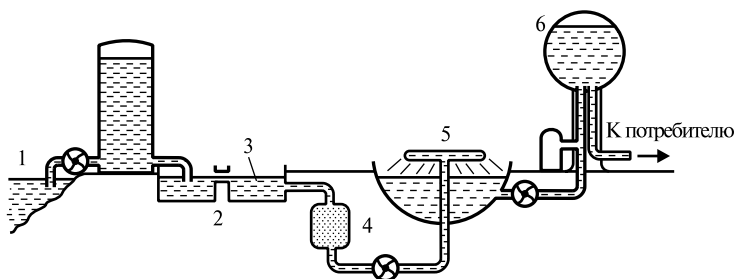


Рис. 7.5. Реагентная технологическая схема водоподготовки: 1 — забор воды; 2 — отстойники; 3 — добавление $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$; 4 — песчаный фильтр; 5 — аэрация, добавление хлора; 6 — водонапорная башня

Безреагентные очистные схемы обычно используются для водоснабжения объектов с незначительным водопотреблением, где достаточно грубого осветления воды, например при помощи отстойников и песчаного фильтра.

Значительно интенсивней и эффективней протекает водоподготовка с применением реагентов. Схемы с глубоким осветлением воды применяются для хозяйственно-питьевых нужд и для тех промышленных объектов, где к качеству технической воды предъявляются высокие требования.

Природные воды иногда имеют неприятный запах или привкус, которые вызываются растворенными в воде сероводородом и некоторыми органическими соединениями. Для их устранения воду пропускают сквозь слой дезодоранта — активированного угля, который адсорбирует загрязнения.

Иногда природные воды содержат много диоксида углерода, присутствие которого способствует растворению карбоната кальция, переводя его в гидрокарбонат, тем самым ускоряя разрушение бетонных гидротехнических сооружений. Такой диоксид углерода называется агрессивным, и его следует удалять из воды. В ряде случаев из воды приходится удалять хлор, кислород, сероводород и другие газы. Дегазация воды осуществляется химическими, физическими, физико-химическими методами.

Химические методы дегазации основаны на добавлении к воде веществ, которые реагируют с растворенными в ней

газами. Так, для связывания диоксида углерода используют NaOH, CaO, Na₂CO₃; для дехлорирования воды используют диоксид серы SO₂, тиосульфат натрия Na₂S₂O₃, сульфит натрия Na₂SO₃, аммиак NH₃ и другие реагенты; сероводород разрушают хлором с последующей коагуляцией серы и т. п.

Однако химические методы дегазации требуют строгой дозировки реагентов, добавляемых к воде, так как их избыток ухудшает ее свойства. Поэтому в ряде случаев удобнее использовать физико-химические методы дегазации и в первую очередь фильтрование воды сквозь слой веществ, способных реагировать с растворенными газами. Этим методом удаляют агрессивный диоксид углерода, пропуская воду сквозь слой мраморной крошки:

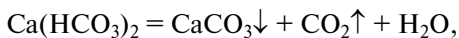


7.8. Жесткость воды и методы ее устранения

Природная вода, содержащая большое количество растворенных солей кальция и магния, называется **жесткой** в отличие от *мягкой* воды, где мало солей этих элементов.

Из природных солей кальция и магния несколько растворимы в воде их сульфаты, однако если вода содержит диоксид углерода, то в раствор могут переходить и карбонаты кальция и магния. Присутствие в воде сульфатов и хлоридов кальция и магния обуславливает *некарбонатную*, или *сульфатную* жесткость воды, а наличие в природной воде гидрокарбонатов кальция и магния — ее *карбонатную* жесткость.

При длительном кипячении воды гидрокарбонаты кальция и магния разлагаются с выделением CO₂ и образованием осадка карбонатов:



Поэтому карбонатную жесткость принято называть *временной*. Жесткость воды, вызванная присутствием сульфатов и хлоридов кальция и магния, не устраняется без специальных реагентов и называется *постоянной*.

Общее содержание всех растворимых солей кальция и магния в воде составляет ее **общую** жесткость. Ее выражают суммой миллиэквивалентов ионов Ca²⁺ и Mg²⁺, содержащихся

в 1 л воды: один миллиэквивалент жесткости (мэкв/л) отвечает концентрации 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+} .

В зависимости от содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} природные воды подразделяют на следующие категории:

Жесткость общая, мэкв/л:

- очень мягкая < 1,5
- мягкая 1,5–3,0
- средняя 3,0–6,0
- жесткая 6,0–10,0
- очень жесткая > 10,0

Жесткость природных вод изменяется в широких пределах. Наиболее мягкой является вода атмосферных осадков (0,07–0,1 мэкв/л). Грунтовые воды Карелии, сформировавшиеся в области, где отсутствуют карбонатные горные породы и месторождения гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), имеют жесткость около 0,7 мэкв/л, тогда как воды Донбасса, формирующиеся на меловых (CaCO_3) и доломитовых ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) породах, имеют жесткость 18–20 мэкв/л.

Жесткая вода неблагоприятна во многих отношениях: в ней труднее развариваются многие продукты, их питательная ценность уменьшается, резко ухудшается моющая способность воды. Присутствие в воде растворимых солей кальция и магния способствует образованию накипи, которая осаждается на поверхности теплообменной аппаратуры (трубок паровых котлов, холодильных установок, радиаторов) и резко снижает экономичность работы этих установок.

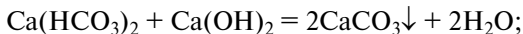
Образование накипи вызывается термическим разложением гидрокарбонатов кальция и магния с образованием малорастворимых карбонатов (см. выше) и уменьшением растворимости сульфата кальция, гидроксида магния и силикатов кальция и магния при повышении температуры воды. Поэтому в схему подготовки воды для водоснабжения населения, различных технологических процессов и паросиловых установок обычно включают стадию умягчения воды.

Карбонатную жесткость можно устранить термически, поскольку при нагревании воды до 95–98 °С гидрокарбонат-ионы HCO_3^- переходят в карбонат-ионы CO_3^{2-} и выделяются из раствора.

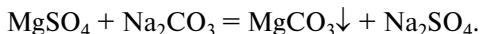
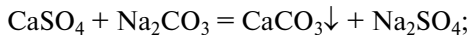
При реагентных методах умягчения воды удаление из нее катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} достигается переводом их в малорастворимые соединения действием соответствующих химических

реагентов. Для одновременного устранения сульфатной и карбонатной жесткости чаще всего используют содово-известковый метод.

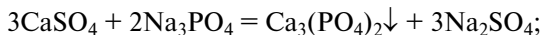
Известкование воды, т. е. внесение в нее расчетных количеств гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, приводит к связыванию катионов Ca^{2+} в малорастворимый CaCO_3 , а катионов Mg^{2+} — в малорастворимый гидроксид магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (тем самым устраняется карбонатная жесткость):



Сульфатная жесткость устраняется внесением в воду соды Na_2CO_3 , которая переводит сульфаты и хлориды кальция и магния в нерастворимые карбонаты:



Иногда для умягчения воды используют фосфатный метод, т. е. внесение в воду расчетных количеств ортофосфата натрия Na_3PO_4 , который связывает Ca^{2+} и Mg^{2+} в малорастворимые фосфаты:

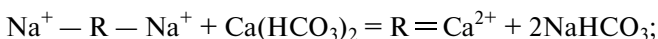


В результате фосфатирования воды ее жесткость снижается до 0,02–0,04 мэкв/л, но этот метод является более дорогостоящим.

В последние годы для умягчения воды стали широко использовать методы ионного обмена, основанные на способности некоторых материалов — ионитов — к ионному обмену с окружающей средой. В качестве ионитов используют природные и синтетические вещества, из которых наибольшее значение приобрели ионообменные смолы, вырабатываемые на основе синтетических полимеров; в зависимости от того, какие ионы в этих смолах обмениваются, их разделяют на *катиониты* и *аниониты*. Для умягчения воды используют *Na-катиониты* и *H-катиониты* (рис. 7.6 и 7.7).

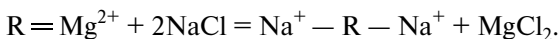
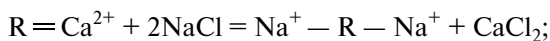
Сущность катионирования воды заключается в ее пропускании через колонку, заполненную *Na-* или *H-катионитом* с величиной зерна 0,2–3,0 мм (рис. 7.8).

При Na-катионировании происходят обменные реакции:

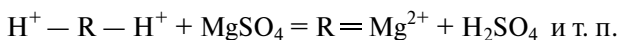
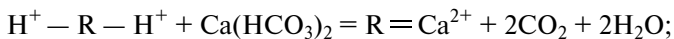


где R — практически нерастворимый условно двухвалентный анион ионита.

Когда все катионы натрия, входящие в состав ионита, израсходованы, его регенерируют, пропуская через колонку 5–10%-ный раствор NaCl. При этом протекают реакции:



При H-катионировании происходят реакции обмена катиона H^+ на ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержащиеся в умягчаемой воде:



В результате H-катионирования в воде появляется некоторое количество свободной кислоты, эквивалентное сумме устранившихся катионов.

Регенерация H-катионитов осуществляется раствором кислоты:

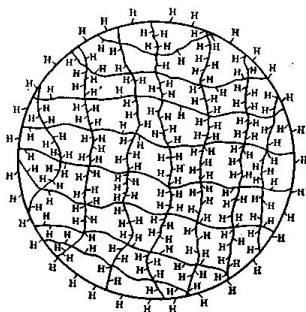


Рис. 7.6. Схема сферического зерна катионита в H-форме

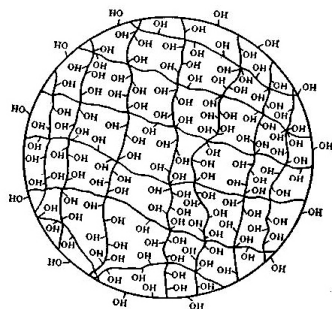


Рис. 7.7. Схема сферического зерна анионита в OH-форме

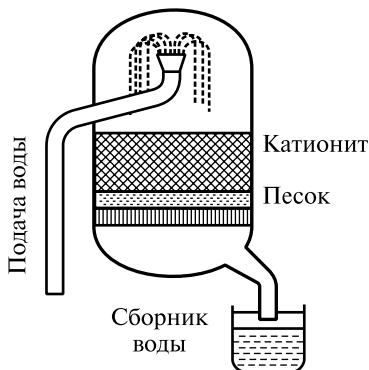
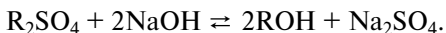


Рис. 7.8. Ионообменный фильтр для умягчения воды

Регенерация анионита состоит в обработке его раствором щелочи (или карбоната натрия). Например, если анионит ранее поглотил сульфат-ионы, то регенерацию его можно изобразить схемой



Иониты применяют в биологии для разделения органических кислот, аминокислот и углеводов, для выделения витаминов, алкалоидов и антибиотиков, для очистки ферментов и других веществ. Ионный обмен приобретает все большее значение в агропочвоведении и в агрохимическом анализе. Таким образом, ионный обмен позволяет почти полностью обессолить (деминерализовать) природную воду. Полученная вода вполне заменяет дистиллированную.

7.9. Опреснение воды

Методами ионного обмена можно не только умягчить, но и обессолить воду. Для этого ее необходимо последовательно пропустить через Н-катионит и анионит: катионирование воды освободит ее от катионов, а анионирование — от анионов, которые осаждаются на анионите в результате обмена на ионы OH^- . Процесс снижения содержания солей в морской воде или соленых водах суши до уровня, при котором вода становится пригодной для использования, называется **опреснением**.

Самым древним методом опреснения соленой воды является ее **дистилляция** (перегонка) — испарение минерализованной воды с последующей конденсацией пара, в результате чего получается пресная вода. Этот способ опреснения требует больших затрат энергии и потому дорог, однако использование на крупных опреснительных установках атомной энергии позволяет обеспечивать пресной водой целые города. Так организовано водоснабжение г. Шевченко на безводном полуострове Мангышлак на восточном побережье Каспийского моря.

В районах Крайнего Севера для опреснения морской воды используют метод вымораживания, основанный на том, что пресная вода и растворы солей замерзают и оттаивают при различных температурах, и при образовании льда соли, растворенные в морской воде, в него не попадают. Однако и этот метод требует крупных затрат энергии, поэтому для опреснения сильно минерализованных вод чаще всего используют **электродиализ** и **метод обратного осмоса**.

В электродиализной установке катионы и анионы растворенных солей под действием постоянного тока перемещаются к катоду и аноду, погруженным в опресняемую воду, и скапливаются соответственно в катодном и анодном пространстве (гл. 11). При этом вода в центральной части установки опресняется.

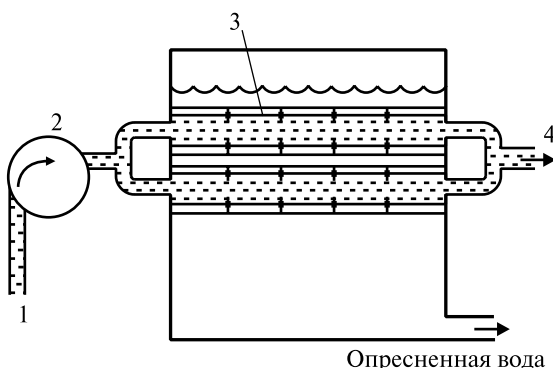


Рис. 7.9. Технологическая схема опреснения воды методом обратного осмоса: 1 — впуск соленой воды; 2 — насос высокого давления; 3 — полупроницаемая мембрана; 4 — выпуск соленой воды

При опреснении воды методом обратного осмоса пресную воду отделяют от растворенных в ней солей с помощью полупроницаемой мембраны, сквозь которую проникают молекулы воды, но не проходят растворенные вещества. Если поместить такую мембрану между рассолом и пресной водой, то молекулы воды проникают через мембрану в рассол. Этот процесс можно прекратить, повысив давление со стороны рассола. Для морской воды при нормальных условиях осмотическое давление составляет около 2 525 кПа. Если давление, создаваемое в рассоле, превысит осмотическое, вода будет проникать сквозь мембрану в обратном направлении, т. е. пресная вода будет поступать из камеры с рассолом в приемник пресной воды (рис. 7.9).

Для того чтобы этот процесс, называемый *обратным осмосом*, протекал непрерывно, насос должен постоянно прокачивать по трубам соленую воду таким образом, чтобы давление в рассоле превышало осмотическое и в то же время, чтобы мембрана не разорвалась и не забилась большим количеством растворенных солей.

Метод обратного осмоса находит все большее применение в технологиях опреснения соленых вод, в том числе реализуемых и в интересах Вооруженных сил России. В частности, в войска поступают станции комплексной очистки — опреснения воды, использующие указанный метод.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему воду называют «минералом жизни»? Какую роль играет это соединение в жизни нашей планеты?
2. В каких формах встречается вода в природе?
3. Опишите диаграмму состояния воды и охарактеризуйте состояние воды в условиях, когда: а) $T = 300 \text{ К}$, $P = 100 \text{ кПа}$; б) $T = 350 \text{ К}$, $P = 60 \text{ кПа}$; в) $T = 373 \text{ К}$, $P = 101,3 \text{ кПа}$.
4. Какими аномальными физическими свойствами обладает вода? С какими структурными особенностями воды связаны эти аномалии и какую роль они играют в существовании земной биосферы?
5. В какие химические реакции вступает вода?
6. Какие естественные примеси содержатся в чистой пресной воде?
7. Какие требования предъявляют к питьевой воде, к воде, используемой в сельском хозяйстве?

8. Перечислите основные этапы водоподготовки. Чем различаются схемы реагентной и безреагентной очистки воды и где они используются?

9. Какие соли вызывают жесткость воды? Почему карбонатную жесткость воды называют временной?

10. На какие категории принято разделять природные воды по жесткости? Что ограничивает применение жесткой воды в технике?

11. Перечислите наиболее широко применяемые методы умягчения воды и напишите реакции соответствующих процессов.

12. Для умягчения 100 л воды потребовалось 6,36 г соды Na_2CO_3 . Чему равна жесткость воды?

Ответ: 1,2 мэкв/л.

13. Сколько гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$ необходимо внести в 1 м³ воды, чтобы устранить временную жесткость, равную 6,6 мэкв/л?

Ответ: 244,2 г.

14. На титрование пробы воды объемом 50 мл израсходовано 4,8 мл 0,1 н. HCl . Чему равна жесткость воды?

Ответ: 9,6 мэкв/л.

15. В 1 л исследуемой воды содержится 80 мг катионов кальция и 72 мг катионов магния. Найти общую жесткость воды.

Ответ: 10 мэкв/л.

16. Что такое опреснение воды и какие методы ее опреснения вам известны?

Глава 8

РАСТВОРЫ. СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

8.1. Общие представления о растворах

Растворы играют огромную роль в природе и во всей практической деятельности человека. Формирование осадочных пород и почвообразование, физиологические процессы в растительных и животных организмах, многочисленные технологические процессы в подавляющем большинстве протекают в растворах. Такая распространенность растворов обусловлена прежде всего тем, что растворение — самопроизвольный процесс, сопровождающийся уменьшением энергии Гиббса.

- **Раствором** называется термодинамически устойчивая однофазная система переменного состава, состоящая из двух или более компонентов.

Однородность (гомогенность) растворов делает их весьма сходными с химическими соединениями. Выделение теплоты при растворении многих веществ также указывает на определенное химическое взаимодействие между компонентами раствора. Однако химические соединения имеют постоянный состав, тогда как состав растворов может изменяться в широких пределах. Кроме того, в свойствах растворов можно обнаружить свойства их отдельных компонентов, чего в химических соединениях не наблюдается. Переменный состав сближает растворы с механическими смесями. Но последние отлича-

ются от растворов своей неоднородностью. Таким образом, **растворы занимают промежуточное положение между химическими соединениями и механическими смесями.**

Раствор состоит из *растворенного вещества* (веществ) и *растворителя*, т. е. среды, в которой равномерно распределены частицы растворенного вещества. Обычно растворителем считают тот компонент, который в процессе растворения не изменяет своего агрегатного состояния.

Растворы могут быть *газовыми, жидкими и твердыми.*

Для **газов** характерно слабое взаимодействие между молекулами вещества (или двух и более смешиваемых веществ), хаотическое движение молекул и отсутствие определенной структуры. Поэтому газовый раствор при обычных давлениях следует рассматривать как механическую смесь, каждый компонент которой сохраняет свои индивидуальные физические и химические свойства. При высоких давлениях, когда плотность газов становится сопоставимой с плотностью жидкостей, газовые смеси по своим свойствам приближаются к растворам. Примером газового раствора в соответствующих условиях может служить воздух.

К **твердым растворам** относятся многие металлические сплавы, отличающиеся однородностью, к жидким — все природные воды.

Самым важным видом растворов являются **жидкие растворы**, их рассмотрению и посвящена настоящая глава.

8.2. Процессы растворения веществ и их тепловые эффекты. Гидратная теория растворов Д.И. Менделеева

При образовании раствора одно вещество равномерно распределяется в другом, причем между частицами растворенного вещества и растворителя протекает ряд химических и физических процессов под воздействием сил межмолекулярного взаимодействия, включая возникновение водородных и донорно-акцепторных связей.

Единое представление о природе растворов было обосновано в 80-х гг. XIX столетия Д.И. Менделеевым. Он рассматривал растворы как смеси непрочных соединений, находящихся в состоянии частичной диссоциации.

Дальнейшее развитие теория растворов получила в работах другого русского химика И.А. Каблукова, который ввел

понятие о *сольватации* (от лат. *solve* — раствор) — совокупности всех процессов, возникающих при появлении в растворителе молекул растворенного вещества. Совокупность процессов, протекающих при растворении веществ в воде, И.А. Каблуков по аналогии назвал *гидратацией*. Соответственно соединения переменного состава, образующиеся в результате различных взаимодействий между молекулами растворенного вещества и растворителя, получили название *сольватов*, а для водных растворов — *гидратов*.

Механизм образования сольватов зависит от природы растворенного вещества и растворителя. Растворенные вещества с ионной структурой молекул могут удерживать вокруг себя молекулы растворителя за счет сил электростатического притяжения (ион-дипольное взаимодействие) или за счет образования донорно-акцепторных связей (донорно-акцепторное взаимодействие). В последнем случае ионы растворенного вещества играют, как правило, роль акцепторов, а молекулы растворителя — роль доноров электронных пар. Разумеется, донорами могут быть лишь те растворители, молекулы которых имеют неподеленные электронные пары (H_2O , NH_3 и т. п.).

В случае веществ с молекулярной структурой сольваты образуются за счет диполь-дипольного взаимодействия, причем у веществ с полярными молекулами диполи могут быть постоянными, а у веществ с неполярными молекулами — наведенными.

О возникновении в растворах подобных агрегатов свидетельствует тот факт, что многие вещества выделяются из водных растворов в форме *кристаллогидратов* — кристаллов, содержащих на каждую молекулу растворенного вещества определенное число молекул воды.

Большинство гидратов — нестойкие соединения, но в некоторых из них кристаллизационная вода удерживается настолько прочно, что удалить ее можно лишь прокаливанием.

Состав кристаллогидратов принято изображать формулами, показывающими, сколько молей кристаллизационной воды приходится на один моль безводной соли. Например, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медный купорос), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (железный купорос), $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и т. п.

Изучение тепловых эффектов процесса растворения подтверждает взгляд на его химизм, высказанный Д.И. Менделеевым. Большинство веществ, находящихся в кристаллическом

состоянии, растворяется в жидкостях с поглощением теплоты. Однако растворение в воде некоторых кристаллических соединений (CuSO_4 , K_2CO_3 , NH_4ClO_4 и др.), многих жидкостей и всех газов сопровождается выделением теплоты.

Количество теплоты, которое поглощается или выделяется при растворении одного моля вещества, называется **теплотой растворения** этого вещества. Например, теплота растворения гидроксида калия составляет 55,6 кДж/моль, а нитрата калия — 26 кДж/моль.

Поскольку при растворении твердых веществ происходит разрушение их кристаллической решетки, а этот процесс требует затраты энергии, растворение должно всегда сопровождаться поглощением теплоты. Экзотермический эффект, наблюдающийся при растворении многих веществ, еще раз подтверждает, что между молекулами растворителя и растворенного вещества происходит какое-то взаимодействие, в процессе которого выделяется энергия, превышающая энергию кристаллической решетки растворяющегося вещества. Процесс растворения большинства кристаллических веществ сопровождается поглощением теплоты ($\Delta H < 0$).

На рисунке 8.1 представлена схема растворения ионного соединения NaCl . Когда кристаллы NaCl вносят в воду, молекулы воды определенным образом ориентируются по отношению к их поверхности: положительный конец диполя H_2O ориентируется в сторону ближайшего иона Cl^- , а отрицательный конец диполя H_2O — в сторону ближайшего иона Na^+ . Силы ион-дипольного взаимодействия между ионами Na^+ и Cl^- и молекулами воды достаточно велики, чтобы сместить эти ионы из положений, которые они занимали в кристалле (следует отметить, что угловой ион Na^+ связан в кристалле лишь с тремя соседними ионами Cl^- , тогда как ион Na^+ , расположенный на ребре кристалла, имеет четыре подобные связи, а ион Na^+ , находящийся внутри кристалла, связан с шестью ионами Cl^- , поэтому легче всего удаляется из кристалла угловой ион, а следующий за ним ион Cl^- становится, в свою очередь, угловым и т. д.). Перешедшие из кристалла в раствор ионы Na^+ и Cl^- окружают гидратные оболочки из молекул воды (рис. 8.1). Растворение хлорида натрия в воде показывает, что ион-дипольное взаимодействие ионов Na^+ и Cl^- с молекулами воды достаточно сильно, чтобы преодолеть притяжение между ионами Na^+ и Cl^- в кристалле.

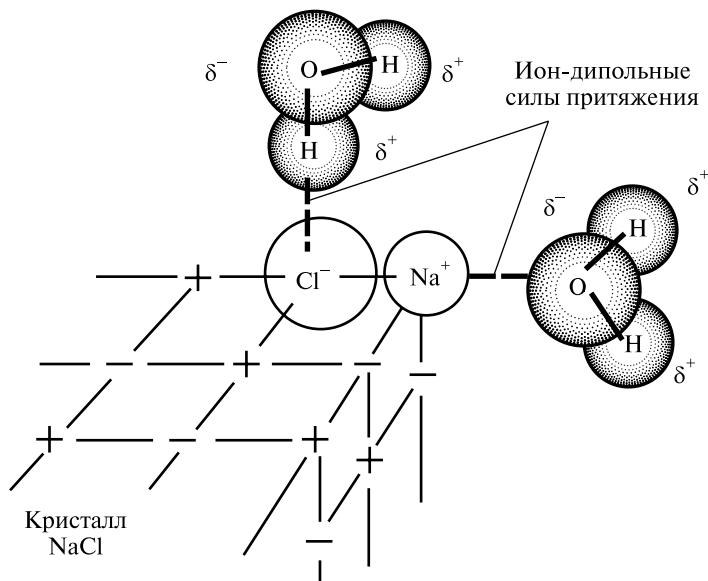


Рис. 8.1. Схема растворения ионного соединения в воде

Если в жидкости растворена жидкость, причем молекулы обоих компонентов раствора неполярны и близки по своей структуре и природе химической связи, тепловые и объемные изменения при растворении незначительны и ими можно пренебречь (например, при смешении бензола C_6H_6 с толуолом $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$ $\Delta H = 0$ и $\Delta V \approx 0$). Растворы, образование которых не сопровождается тепловыми и объемными эффектами, т. е. $\Delta H = 0$ и $\Delta V = 0$, называются *идеальными*.

Свойства идеальных растворов сходны со свойствами разбавленных газовых смесей: они не зависят от природы растворенного вещества и определяются лишь его концентрацией. Близки к идеальным очень разбавленные растворы, в которых можно пренебречь взаимодействием между частицами растворенного вещества из-за крайней разбавленности этих частиц.

8.3. Растворимость газов, жидкостей и твердых тел

Растворение твердых тел протекает самопроизвольно и складывается из двух стадий. Сначала от поверхности твердого вещества, внесенного в жидкость, отрываются отдельные

молекулы и ионы, затем частицы растворенного вещества за счет диффузии равномерно распределяются по всему объему растворителя. Пока энергия Гиббса образующейся системы не достигла своего минимального значения, т. е. пока $\Delta G < 0$, процесс растворения продолжается, а раствор остается ненасыщенным. При $\Delta G = 0$ система «растворитель — растворенное вещество» достигает истинного равновесия. С этого момента скорость растворения становится равной скорости кристаллизации растворенного вещества и концентрация последнего перестает возрастать.

Раствор, в котором при данных условиях растворенное вещество больше не растворяется, называют *насыщенным*. В таком растворе равновесие «нерастворенное вещество — вещество в растворе» может сохраняться сколь угодно долго и будет нарушено лишь с изменением температуры, давления, при введении в раствор других веществ, т. е. при изменении условий растворения.

Если медленно охлаждать раствор, насыщенный при высокой температуре, можно получить *пересыщенный* раствор, в котором концентрация растворенного вещества выше его концентрации в насыщенном растворе (при данных температуре и давлении). Пересыщенные растворы представляют собой систему, находящуюся в кажущемся, «заторможенном», равновесии ($\Delta G > 0$). Встряхивание сосуда с пересыщенным раствором или внесение в него кристаллика растворенного вещества вызывает кристаллизацию: избыток растворенного вещества выпадает в осадок, раствор становится насыщенным и переходит в состояние истинного равновесия ($\Delta G = 0$).

Растворимость данного вещества в данном растворителе определяется концентрацией его насыщенного раствора. Нередко растворимость выражают числом единиц массы безводного вещества, насыщающего при данных условиях 100 единиц массы растворителя (*коэффициент растворимости*).

Растворимость различных веществ колеблется в широких пределах. При коэффициенте растворимости выше 10 вещество считается хорошо растворимым, от 10 до 1 — растворимым, от 1 до 0,1 — малорастворимым, при коэффициенте растворимости менее 0,1 — практически нерастворимым.

Абсолютно нерастворимых веществ не существует.

Растворимость определяется тремя факторами: природой вещества, его агрегатным состоянием и внешними условиями,

при которых протекает растворение, — температурой, давлением и т. п.

Из многовекового опыта химии выведено **правило**: *подобное растворяется в подобном*. Если в растворитель А внести близкое ему по структуре молекул растворенное вещество В, то энергия взаимодействия молекул А и В не будет существенно отличаться от энергии взаимодействия между молекулами А и А, В и В. В этом случае вещества А и В будут смешиваться неограниченно. Такая картина наблюдается при смешении однотипных органических жидкостей: толуол неограниченно растворяется в бензоле, спирты — друг в друге и т. п.

Напротив, если энергия взаимодействия молекул А и А или В и В существенно выше, чем энергия взаимодействия А и В, то молекулы каждого из компонентов раствора будут предпочтительно связываться между собой и растворимость понизится. Такая картина часто наблюдается при смешивании полярных и неполярных жидкостей. Например, растворимость полярных молекул HCl в бензоле очень мала, а в полярном растворителе — воде — плохо растворяются неполярные жидкости.

Растворимость газов в жидкостях. Будучи весьма различна, она существенно зависит от их природы. Газы с неполярными молекулами (H_2 , N_2 и др.) в полярном растворителе, каким является вода, растворяются плохо, тогда как растворимость в воде газов с полярными молекулами очень велика. Особенно велика растворимость газов, химически взаимодействующих с водой. Так, растворимость NH_3 , молекулы которого образуют с молекулами H_2O водородную связь, достигает при $20^\circ C$ 700 объемов газа на 1 объем воды.

Растворение газов почти всегда сопровождается выделением теплоты за счет сольватации их молекул. Поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры раствора растворимость газов снижается (рис. 8.2). Поэтому при длительном кипячении жидкости происходит практически полное удаление из нее всех растворенных газов.

С повышением давления растворимость газов в жидкостях возрастает, так как общий объем системы «газ — жидкость» при этом уменьшается ($\Delta V < 0$). Для малорастворимых газов при низких давлениях эта зависимость выражается **законом Генри (1802)**:

- масса газа, растворяющегося при постоянной температуре в данном объеме жидкости, прямо пропорциональна его давлению:

$$C = kP,$$

где C — массовая концентрация растворенного газа;

P — его давление;

k — коэффициент пропорциональности, называемый **константой Генри**.

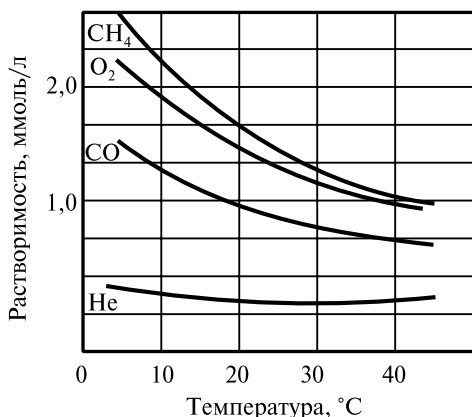


Рис. 8.2. Зависимость растворимости газов в жидкости от температуры

Закон Генри был дополнен **Дж. Дальтоном** (1807), который установил, что *при растворении смеси газов растворимость каждого из них пропорциональна его парциальному давлению*.

Закон Генри строго выполняется лишь для идеальных газов, не вступающих в химическое взаимодействие с растворителем, и в условиях невысоких давлений.

Растворимость жидкостей в жидкостях. При смешивании жидкостей, между молекулами которых могут возникнуть взаимодействия различной природы и силы, возможны три случая: а) жидкости смешиваются неограниченно; б) жидкости смешиваются ограниченно; в) жидкости вообще не смешиваются.

Примером неограниченной растворимости могут служить водные растворы многих жидкостей, имеющих полярные молекулы, сходные по структуре с молекулами воды (этиловый спирт, ацетон, пероксид водорода и т. п.).

Ограниченная растворимость наблюдается при смешивании жидкостей, более далеких друг от друга по структуре молекул и типу химической связи в молекулах, например при смешивании воды с фенолом C_6H_5OH . В таких системах в определенных температурных интервалах наблюдается расслаивание жидкостей на два взаимно насыщенных раствора (в приведенном примере — на насыщенный раствор фенола в воде и насыщенный раствор воды в феноле). Поскольку с повышением температуры взаимная растворимость двух жидкостей, как правило, возрастает, то при некоторой температуре может произойти полное растворение. Эта температура называется *критической температурой растворения*: выше нее имеет место неограниченная взаимная смешиваемость обоих компонентов раствора (для системы вода — фенол таковой является температура $66,4\text{ }^{\circ}C$: выше нее фенол и вода смешиваются неограниченно).

Примером практически не смешивающихся жидкостей могут служить хлороформ и вода.

Растворимость твердых тел в жидкостях. С повышением температуры растворимость большинства твердых тел повышается. Только для тех веществ, у которых теплота гидратации больше теплоты разрушения кристаллической решетки, процесс растворения сопровождается выделением теплоты; растворимость таких веществ с повышением температуры падает. Зависимость растворимости твердых тел от температуры принято изображать графически в виде кривых растворимости (рис. 8.3).

Характер кривых свидетельствует о том, что растворимость нитрата калия, дихромата калия и некоторых других солей с повышением температуры от 0 до $100\text{ }^{\circ}C$ возрастает в несколько раз. Подобные кривые характерны для веществ, процесс растворения которых эндотермичен. Напротив, растворение сульфата иттербия протекает с выделением теплоты и растворимость этого соединения с ростом температуры падает. Растворимость хлорида натрия весьма незначительно изменяется с ростом температуры, так как тепловой эффект его растворения близок к нулю.

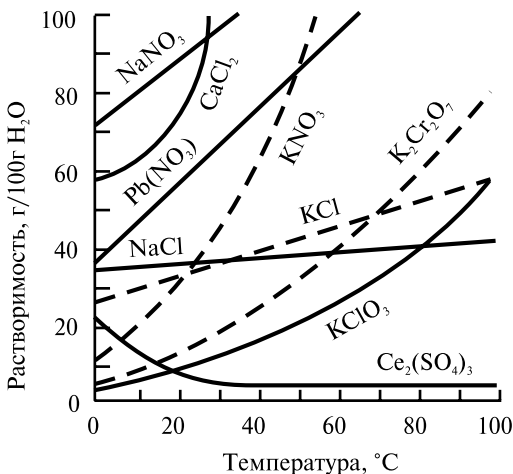


Рис. 8.3. Зависимость растворимости некоторых солей от температуры

При растворении твердых тел в жидкостях объем системы практически не изменяется ($\Delta V \cong 0$). Поэтому на растворимость твердых тел изменение давления не влияет; оно начинает сказываться лишь при давлениях порядка тысяч атмосфер.

Обычно растворимость веществ уменьшается в присутствии посторонних примесей. Так, растворимость газов значительно понижается при растворении в том же растворе каких-либо солей. Растворимость многих жидкостей уменьшается в присутствии солей. Это явление называется *высаливанием*. Причиной его считают сольватацию молекул солей, которая приводит к уменьшению числа свободных молекул растворителя и, как следствие, к понижению растворяющей способности жидкости.

8.4. Способы выражения концентрации растворов

Концентрацией раствора называют массу или объем растворенного вещества в определенной массе (объеме) раствора или растворителя. Растворы с высокой концентрацией растворенного вещества называют *концентрированными*, а с малой — *разбавленными*.

В химической практике наибольшее употребление нашли перечисленные ниже способы выражения концентрации растворенного вещества в растворе.

Массовая доля W растворенного вещества — отношение массы растворенного вещества к общей массе раствора, выраженное в процентах (другое наименование — процентная концентрация, или число граммов растворенного вещества в 100 г раствора). Например, 10%-ный (по массе) раствор сульфата меди — это такой раствор, в 100 единицах массы которого содержится 10 единиц массы CuSO_4 и 90 единиц массы H_2O .

Пример 1. В 450 г воды растворили 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (медного купороса). Вычислить процентное содержание кристаллогидрата и безводной соли (CuSO_4).

Решение. Общая масса раствора составляет 500 г. Процентное содержание кристаллогидрата ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) находят из пропорции

$$500 \text{ г раствора} — 100\%$$

$$50 \text{ г растворенного вещества} — x\%.$$

Откуда $x = 10\%$, а процентное содержание безводной соли CuSO_4 составит $31,96 \cdot 100/500 = 6,39\%$, где 31,96 г — количество CuSO_4 , отвечающее 50 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Пример 2. Сколько миллилитров 9,5%-ного раствора Na_2CO_3 ($\rho = 1,1 \text{ г/см}^3$) следует добавить к 100 г воды для получения 3%-ного раствора?

Решение. Обозначим искомый объем раствора через x мл. Масса его в этом случае равна $x \cdot 1,1$ г, а масса содержащегося в нем Na_2CO_3 составляет $x \cdot 1,1 \cdot 0,095$ г. Согласно условию задачи, масса растворенного вещества составляет 3% от массы полученного раствора ($1,1x + 100$):

$$\frac{1,1 \cdot 0,095x}{1,1x + 100} = 0,03.$$

Откуда $x \approx 42$ мл.

Молярная доля N_x — отношение числа молей данного вещества x к общему числу молей всех веществ, составляющих раствор, $N_x = \frac{n_x}{\sum n}$. Например, для двухкомпонентного раствора молярная доля растворенного вещества равна $N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$,

а молярная доля растворителя — $N_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$, где n_1 и n_2 — количества молей растворителя и растворенного вещества соответственно.

Молярная концентрация (молярность) M (C_M) — число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Например, выражение $0,5M$ раствор КОН обозначает раствор, в 1 л которого содержится 0,5 моль гидроксида калия, т. е. 28 г.

Моляльная концентрация m (C_m) — число молей растворенного вещества в 1 кг растворителя. Например, двумоляльный раствор HNO_3 ($C_{m\text{HNO}_3}$) означает такой раствор, в котором на 1 кг растворителя (воды) приходится 2 моль (126 г) азотной кислоты.

Молярная концентрация эквивалентов (нормальная, или эквивалентная, концентрация, нормальность) n (N , C_N) — число эквивалентных масс растворенного вещества в 1 л раствора. Например, $2n$ раствор NaOH — это раствор, в каждом литре которого содержится 2 эквивалентных массы гидроксида натрия ($40 \cdot 2 = 80$ г).

Пример 3. Вычислить молярную и эквивалентную концентрации 49%-ного раствора H_3PO_4 ($\rho = 1,33$ г/см³).

Решение. Масса 1 л раствора равна 1 330 г и содержит $1\,330 \cdot 0,49 = 651,7$ г H_3PO_4 , что составляет $1\,330 \cdot 0,49/98 = 6,65$ моль.

Следовательно, раствор является $6,65 M$.

Для определения эквивалентной концентрации следует учесть, что одномолярный раствор соответствует трехнормальному. Поэтому $6,65 M$ раствор H_3PO_4 является $19,95 n$ ($6,65 \cdot 3$).

В таблице 8.1 представлен пересчет различных методов оценки содержания растворенного вещества.

Таблица 8.1

Пересчет различных видов концентрации растворенного вещества

Метод оценки	W	C_m , моль/л	N , экв/л	m , моль/1000 (растворителя)
1	2	3	4	5
Массовая доля ω	$\omega = \omega$	$\omega = \frac{C_M \cdot M_r}{10^3 \rho}$	$\omega = \frac{N \cdot M_{\text{э}}}{10^3 \rho}$	$\omega = \frac{m \cdot M_r}{m M_r + 1000}$

Окончание табл. 8.1

Метод оценки	W	C_m , моль/л	N , экв/л	m , моль/1000 (растворителя)
1	2	3	4	5
Молярная концентрация c_M	$c_{M_r} = \frac{10^3 \rho \omega}{M_r}$	$c_{M_r} = c_{M_r}$	$c_{M_r} = \frac{N}{n}$	$c_{M_r} = \frac{1000 \cdot \rho m}{m M_r + 1000}$
Нормальность N	$N = \frac{10^3 \rho \omega}{M_3}$	$N = c_{M_r} \cdot n$	$N = N$	$N = \frac{1000 \cdot \rho m n}{m M_r + 1000}$
Моляльность m	$m = \frac{10^3 \omega}{M_r (1 - \omega)}$	$m = \frac{c_M}{\rho - c_M \frac{M_r}{1000}}$	$m = \frac{N}{\rho \cdot n - N \frac{M_r}{1000}}$	$m = m$
В таблице использованы следующие обозначения: M_r — относительная молекулярная масса растворенного вещества; M_3 — относительная эквивалентная масса растворенного вещества; n — число эквивалентных масс, содержащееся в молекулярной массе растворенного вещества; ρ — плотность раствора.				

Пользуясь нормальными концентрациями растворов, можно рассчитать, в каких объемных соотношениях их следует смешивать, чтобы растворенные вещества прореагировали без остатка. Например, если V_1 л раствора *вещества* 1 с нормальностью N_1 реагирует с V_2 л раствора *вещества* 2 с нормальностью N_2 , это означает, что в реакцию вступило $V_1 N_1$ эквивалентов *вещества* 1 и $V_2 N_2$ эквивалентов *вещества* 2. Но, согласно закону эквивалентов, вещества реагируют в эквивалентных количествах и, следовательно, $V_1 N_1 = V_2 N_2$, или $V_1/V_2 = N_2/N_1$.

Таким образом, *объемы растворов реагирующих веществ обратно пропорциональны их нормальностям*. На основании этого соотношения, представляющего выражение закона эквивалентов для растворов, можно не только вычислять необходимые для проведения реакции объемы растворов, но и по объемам пошедших на реакцию растворов определять их концентрации, а значит, и массовые количества прореагировавших веществ.

Физические свойства растворов, имеющих большое значение в природе и технике, определяются только концентрацией их растворенных частиц и не зависят от индивидуальных свойств растворенного вещества. Эти свойства называются *коллигативными*. К их числу относятся понижение давления паров, повышение температуры кипения, понижение температуры кристаллизации и осмотическое давление растворов. Они будут рассмотрены ниже применительно к растворам *неэлектролитов* (в процессе их образования число частиц растворенного вещества остается неизменным).

8.5. Давление пара растворов

Над поверхностью каждой жидкости всегда присутствует ее пар, образовавшийся в результате эндотермического процесса испарения.

Процесс испарения обратим: одновременно с ним протекает экзотермический процесс конденсации (рис. 8.4). Для каждой определенной температуры между жидкостью и паром устанавливается подвижное равновесие, при котором в единицу времени испаряется столько же молекул, сколько конденсируется молекул пара. Равновесное состояние системы «жидкость — пар» ($\Delta G = 0$) характеризуется строго определенным для данной жидкости и данной температуры давлением насыщенного пара.

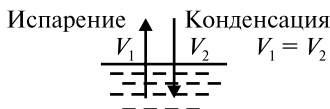


Рис. 8.4. Равновесие в системе «пар — жидкость»

Если в такую равновесную систему внести нелетучее вещество (нелетучим принято считать вещество, температура кипения которого примерно на 150°C отличается от температуры кипения растворителя), т. е. вещество, которое будет содержаться только в жидкости, равновесие системы нарушится. Часть молекул жидкости образует с молекулами растворенного вещества сольваты (гидраты), молярная доля молекул растворителя понизится и в соответствии с принципом Ле Шателье

усилится процесс, который способствует ее увеличению, т. е. конденсация пара. В результате давление насыщенного пара уменьшится и новое равновесие установится при более низком давлении.

Таким образом, давление насыщенного пара растворителя над раствором всегда ниже, чем над чистым растворителем при той же температуре. Разность между этими величинами называют *понижением давления пара*, а отношение этой величины к давлению насыщенного пара над чистым растворителем ΔP называют *относительным понижением давления пара над раствором*:

$$\Delta P = (P_0 - P) / P_0,$$

где P_0 и P — давление насыщенного пара над чистым растворителем и над раствором соответственно.

Очевидно, понижение давления пара будет тем значительнее, чем больше растворено вещества, чем выше его молярная доля.

Французский физик **Ф.М. Рауль** (1887), изучая растворы твердых веществ и нелетучих жидкостей, установил зависимость между понижением давления пара над разбавленными растворами неэлектролитов и их концентрацией:

- *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над раствором равно молярной доле растворенного вещества:*

$$(P_0 - P) / P_0 = N_2, \text{ или } \Delta P = P_0 N_2,$$

где N_2 — молярная доля растворенного вещества.

8.6. Кипение и кристаллизация растворов

Каждое химически чистое вещество характеризуется строго определенными температурами кипения и плавления (кристаллизации), т. е. переходит из одного агрегатного состояния в другое при определенных температурах.

Температурой кипения жидкости является температура, при которой давление ее паров равно внешнему давлению. Иначе обстоит дело с растворами. Понижение давления пара в результате растворения вызывает необходимость повышения температуры выше точки кипения для того, чтобы давление насыщенного пара раствора поднялось до давления

пара чистого растворителя. Только в этот момент начинается кипение. Таким образом, температура кипения раствора нелетучего вещества всегда выше температуры кипения чистого растворителя. Аналогично над раствором при температуре кристаллизации (замерзания) растворителя давление насыщенного пара меньше, чем над его кристаллами. Чтобы раствор кристаллизовался полностью, его необходимо охладить до температуры, при которой давления насыщенного пара над жидкой и твердой фазами будут равны между собой. Поэтому температура кристаллизации раствора всегда ниже температуры кристаллизации чистого растворителя. При этом из раствора выкипает при кипении и выкристаллизовывается при кристаллизации только растворитель, вследствие чего его молярная доля в растворе понижается, тогда как концентрация растворенного вещества возрастает. Это, в свою очередь, приводит к еще большему повышению температуры кипения и снижению температуры кристаллизации. В результате раствор кристаллизуется и кипит не при определенной температуре, а в некотором температурном интервале. Температурой кипения и температурой кристаллизации раствора принято называть температуры начала кипения и начала кристаллизации данного раствора.

Разность между температурами кипения раствора и чистого растворителя называют *повышением температуры кипения раствора* ($\Delta t_{\text{кип}}$). Разность между температурами кристаллизации чистого растворителя и раствора называют *понижением температуры кристаллизации раствора* ($\Delta t_{\text{крист}}$). Обозначим температуры кипения и кристаллизации раствора $t'_{\text{кип}}$ и $t'_{\text{крист}}$, а те же величины для чистого растворителя — $t_{\text{кип}}$ и $t_{\text{крист}}$, тогда

$$\Delta t_{\text{кип}} = t'_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}; \quad \Delta t_{\text{крист}} = t'_{\text{крист}} - t_{\text{крист}}.$$

Изучая кристаллизацию и кипение растворов, Рауль установил, что для разбавленных растворов неэлектролитов $\Delta t_{\text{кип}}$ и $\Delta t_{\text{крист}}$ пропорциональны концентрации, и сформулировал свой второй закон:

- *повышение температуры кипения и понижение температуры кристаллизации разбавленных растворов неэлектролитов пропорциональны числу частиц растворенного вещества и не зависят от его природы.*

В отличие от первого закона Рауля в данном случае концентрацию принято выражать моляльностью m .

Тогда

$$\Delta t_{\text{кип}} = mE, \quad \Delta t_{\text{крист}} = mK,$$

где m — моляльная концентрация раствора.

Коэффициенты пропорциональности в этих выражениях называются соответственно **эбуллиоскопической**⁷ (E) и **криоскопической**⁸ (K) **константами растворителя** (выражаются в град/моль). Обе эти константы не зависят от природы растворенного вещества и характеризуют лишь растворитель (табл. 8.2).

Таблица 8.2

Эбуллиоскопические и криоскопические константы некоторых растворителей, град/моль

Растворитель	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	E	$t_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$	K
Вода	100,0	0,52	0,0	1,86
Бензол	80,1	2,53	5,5	5,12
Нитробензол	—	5,27	—	6,9
Этанол	78,4	1,22	—114,6	1,16
Диэтиловый эфир	—	—	—	2,12
Тетрахлорид углерода	76,8	5,02	—22,3	29,8
Хлороформ	61,2	3,63	—63,5	4,68
Уксусная кислота	—	6,1	—	3,9

Криоскопия является важным методом определения молекулярной массы растворимых веществ. Этот метод приобретает особенную ценность для таких веществ, которые не могут быть превращены в парообразное состояние (белки, сахара и т. п.).

Молекулярная масса растворимого в воде вещества может быть рассчитана по формуле

$$M = \frac{K_{\text{кр}} \cdot 1000 \cdot m}{\Delta t_{\text{кр}} \cdot L},$$

где m — масса вещества;

L — масса растворителя.

Указанную формулу можно применять для расчета *антифризов*, т. е. жидкостей (растворов) с пониженной точкой за-

⁷ От лат. *ebullio* — выкипаю.

⁸ От греч. криос — холод.

мерзания и применяемых в системе охлаждения автомобилей, тракторов, спецтехники и оборудования, эксплуатируемых в Вооруженных силах, в том числе и войсках связи.

Наибольшим распространением пользуются антифризы, приготовленные на основе этиленгликоля.

Этиленгликоль $C_2H_4(OH)_2$ — двухатомный спирт. Ядовитая жидкость без цвета и запаха, со сладковатым вкусом, откуда и происходит название класса двухатомных спиртов-гликолей (греч. *glykys* — сладкий).

Пример. Сколько этиленгликоля надо взять на 30 л воды для приготовления радиаторной жидкости, точка заморзания которой лежала бы при $t = -20^\circ C$.

Решение. Расчет ведем в килограммах. 30 л воды приблизительно весят 30 кг. Имеем: $K = 1,86$; $\Delta t_{\text{крист}} = 20^\circ C$; $M = 62$ (киломоляр) и $L = 30$ кг.

Из вышеприведенной формулы находим:

$$m = \frac{\Delta t \cdot M \cdot L}{1000 K_{\text{кр}}}.$$

Подставив в эту формулу числовые данные, находим

$$m = \frac{20 \cdot 62 \cdot 30}{1000 \cdot 1,86} = 20 \text{ кг}.$$

Температуры заморзания этиленгликолевых антифризов

Этиленгликоль	20	30	40	50	55	60	70	Проценты по объему
Вода	80	70	60	50	45	40	30	
Температура заморзания, $^\circ C$	-8	-15	-24	-34	-42	-55	-68	

Ингибиторы антифризов — вещества, ослабляющие или устраняющие коррозию металлических частей системы охлаждения двигателя. В качестве антикоррозионных ингибиторов антифризов служат декстрин, гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 , триэтаноламинофосфат и другие.

8.7. Диффузия и осмос. Осмотическое давление

Если осторожно слить два раствора различной концентрации, то благодаря тепловому движению молекул концентрация

смеси через некоторое время выравнивается и раствор становится однородной системой. Такой самопроизвольный процесс перемещения компонентов раствора, приводящий к выравниванию его концентрации во всем объеме раствора, называется *диффузией*.

Рассмотрим особый случай диффузии, когда на границе между раствором и растворителем или между двумя растворами различной концентрации находится перегородка, проницаемая для молекул растворителя, но задерживающая частицы растворенного вещества. Такая перегородка называется *полупроницаемой*. Она применяется в приборе, называемом *осмометром*.

Простейший осмометр (рис. 8.5) состоит из стеклянной градуированной трубки, расширенный конец которой плотно закрыт полупроницаемой пленкой, состоящей, например, из животной ткани или специально обработанной пленки высокомолекулярного вещества (целлофана). В трубку наливают раствор сахара в воде. Отметив уровень жидкости в трубке, ее погружают в сосуд с растворителем (в данном случае водой) на такую глубину, чтобы уровни жидкостей в обоих сосудах совпали. Через некоторое время уровень жидкости в трубке поднимается и достигает некоторой определенной высоты h . Подъем жидкости в трубке свидетельствует об осмосе.

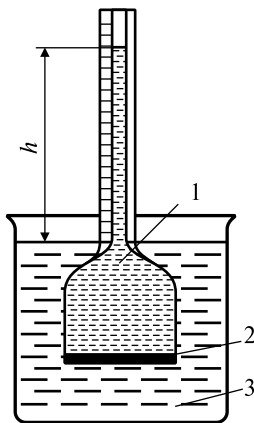


Рис. 8.5. Схема простейшего осмометра: 1 — раствор сахара; 2 — полупроницаемая перегородка; 3 — вода

Осмоз — это односторонняя диффузия через полупроницаемую перегородку. Из рисунка 8.6 видно, что число молекул воды, проникающих в единицу времени в направлении от растворителя к раствору, больше числа молекул, идущих в обратном направлении. В растворителе концентрация его молекул больше, чем в растворе, содержащем кроме растворителя еще молекулы растворенного вещества. Поэтому движение молекул растворителя в раствор или, иными словами, от места их большей концентрации к месту их меньшей концентрации обусловлено тенденцией к увеличению неупорядоченности частиц. Следует также помнить, что обратное движение молекул растворителя из раствора ограничено силами их сольватационного взаимодействия с частицами растворенного вещества, которые, несомненно, больше сил взаимодействия между частицами растворителя.

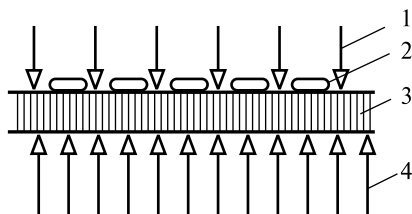


Рис. 8.6. Схема проникновения молекул воды через полупроницаемую перегородку: 1 — молекулы воды; 2 — молекулы сахара; 3 — полупроницаемая перегородка

При осмосе раствор становится более разбавленным, но концентрация молекул растворителя в растворе продолжает оставаться меньшей, чем в растворителе. Однако дополнительное гидростатическое давление, испытываемое молекулами растворителя во внутреннем сосуде и определяемое разностью уровней в обоих сосудах (h) обуславливает равную скорость прямого и обратного проникновения молекул растворителя через полупроницаемую перегородку.

Прекращение подъема жидкости в трубке означает, что в системе установилось равновесие, которое характеризуется равенством числа молекул растворителя, проникающих во взаимно противоположных направлениях — от растворителя

к раствору и от раствора к растворителю. Чем больше концентрация частиц растворенного вещества, тем значительнее тенденция молекул растворителя разбавить раствор путем проникновения через полупроницаемую перегородку и, следовательно, тем больше высота столба жидкости, необходимого для прекращения осмоса.

Таким образом, раствор лишь в том случае может находиться в равновесии с растворителем при наличии разделяющей их полупроницаемой перегородки, если к последней со стороны раствора будет приложено некоторое избыточное давление, называемое *осмотическим*. Следует подчеркнуть, что осмотическое давление проявляется лишь в системе, состоящей из растворителя, раствора и полупроницаемой перегородки.

Изучение осмотического давления в разбавленных растворах неэлектролитов показало, что оно не зависит от природы компонентов раствора и возрастает пропорционально молярной концентрации растворенного вещества и абсолютной температуре раствора. При этом коэффициент пропорциональности оказался константой, численно равной газовой постоянной R . Таким образом, для разбавленных растворов неэлектролитов

$$P_{\text{осм}} = RTC_M,$$

где $P_{\text{осм}}$ — осмотическое давление раствора, кПа;

C_M — его молярность, моль/л;

R — молярная газовая постоянная, равная 8,314 (Дж/моль · К);

T — абсолютная температура раствора, К.

Если выразить молярность раствора C_M числом молей растворенного вещества в единице объема, т. е. $C_M = n_2/V$, то получим выражение

$$P_{\text{осм}} V = n_2 RT,$$

где n_2 — число молей растворенного вещества.

Это уравнение по форме совпадает с уравнением состояния идеального газа Менделеева—Клапейрона, поскольку n_2 равно массе растворенного вещества m , деленной на молярную массу M . Подставляя это значение n_2 в предыдущую формулу, получаем

$$P_{\text{осм}} V = \frac{m}{M} RT.$$

Обративший на это внимание известный голландский физикохимик **Я.Г. Вант-Гофф** (1886) пришел к выводу, что

- *в разбавленных растворах неэлектролитов осмотическое давление равно тому давлению, которое оказывало бы растворенное вещество, если бы оно было газом и при той же температуре занимало тот же объем, который занимает раствор.*

Это положение получило название **закона Вант-Гоффа**. Разумеется, аналогия между раствором и газом носит формальный характер, поскольку механизм газового и осмотического давления совершенно различен.

В природе существует множество естественных полупроницаемых перегородок животного или растительного происхождения: оболочки растительных клеток, стенки кровеносных сосудов, пищеварительного тракта, эритроцитов и пр. Поэтому осмос имеет исключительно важное значение в биологических явлениях, регулируя процессы всасывания и выделения влаги, корневого питания растений и т. д. Известно, что оболочка живой клетки представляет собой полупроницаемую перегородку, через которую проходят молекулы воды, но практически не проходят молекулы высокомолекулярных веществ, содержащихся во внутриклеточной жидкости. Поступая в клетки, вода создает в них избыточное давление, которое слегка растягивает оболочки клеток и сообщает живой ткани упругость. Перемещение влаги из почвы в корневые волоски и поднятие ее по стеблю растения также в определенной степени обусловлено осмосом. Сквозь стенки биологических клеток проникает не только вода, но и другие низкомолекулярные соединения. В результате в клетки поступают питательные вещества, а из клеток удаляются продукты их жизнедеятельности. Восстановление прежнего вида увядших растений при их помещении в воду также связано с процессом осмоса.

В организме млекопитающих и человека осмотическое давление составляет около 0,8 МПа, у костистых рыб — в диапазоне от 1 до 1,5 МПа, у луговых растений 0,5–1,0 МПа, у солончаковых 6,0–8,0 МПа. Для сравнения: атмосферное давление составляет 101,425 кПа, или около 0,1 МПа.

Интересный факт: для отвала скальных пород, идущих на построение египетских пирамид, египтяне использовали явление осмоса. С этой целью в скале делали отверстие, куда забивали деревянный клин. При поливании водой клин

постепенно разбухал и раздвигал скальные стенки. Разбухание клина вызывалось осмотическим проникновением воды в клетки древесных тканей.

Вопросы для самоконтроля

1. В 90 г воды растворено 13,68 г сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$. Вычислите молярные доли сахара и воды.

2. Определите нормальную концентрацию, моляльность, массовую долю 0,8М раствора $Fe_2(SO_4)_3$, плотность которого равна 1100 кг/м^3 . *Ответ:* 4,8 н; 0,6; 29%.

3. К 0,4 л 30%-ного раствора гидроксида натрия NaOH ($\rho = 1328 \text{ кг/м}^3$) прибавили 0,2 л 14%-ного раствора NaOH ($\rho = 1153 \text{ кг/м}^3$). Определите массовую долю полученного раствора и его плотность. *Ответ:* 25%; 1269 кг/м^3 .

4. Сколько воды нужно прибавить к 0,5 л 40%-ного раствора гидроксида калия ($\rho = 1411 \text{ кг/м}^3$), чтобы получить 18%-ный раствор? *Ответ:* 0,862 л.

5. Для нейтрализации 40 мл 0,3 н раствора щелочи потребовалось 60 мл раствора серной кислоты. Сколько граммов H_2SO_4 содержит 1 л этого раствора? *Ответ:* 9,8 г.

6. Вычислите молекулярную массу глюкозы, если давление водяного пара над раствором 54 г глюкозы в 216 г воды при 100°C равно $98775,3 \text{ Па}$. *Ответ:* 180 г/моль .

7. Давление пара водного раствора неэлектролита при 80°C равно 33310 Па . Сколько молей воды приходится на один моль растворенного вещества в этом растворе? (Давление пара воды при этой температуре равно 47375 Па). *Ответ:* 3,37 моль.

8. Почему растворы кипят при более высокой температуре, чем чистые растворители? Вычислите, при какой температуре кипят растворы, содержащие: а) 9,3 г анилина $C_6H_5NH_2$ в 200 г воды; б) 36 г глюкозы $C_6H_{12}O_6$ в 100 г воды. *Ответ:* $100,26^\circ\text{C}$; 101°C .

9. Почему растворы кристаллизуются при более низкой температуре, чем чистые растворители? Вычислите, при какой температуре замерзает 10%-ный раствор карбамида $CO(NH_2)_2$ в воде. *Ответ:* $-3,44^\circ\text{C}$.

10. Что называется криоскопической и эбуллиоскопической константами? Сколько граммов сахарозы $C_{12}H_{22}O_{11}$ надо растворить в 100 г воды, чтобы повысить точку ее кипения на 1°C ; понизить точку ее кристаллизации на 1°C ? *Ответ:* 65,8 г; 18,4 г.

Глава 9

РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

9.1. Основы теории электролитической диссоциации

Практика показала, что растворы солей, кислот и оснований не подчиняются закономерностям, описанным в гл. 8, п. 5–7, а водные растворы многих солей, кислот и оснований обладают еще одной особенностью — они проводят электрический ток.

- Вещества, растворы или расплавы которых проводят электрический ток, называются *электролитами*.

Электропроводность растворов электролитов значительно ниже электропроводности металлов и зависит от концентрации растворов, причем с разбавлением растворов электропроводность их уменьшается, так как снижается относительное содержание частиц растворенного вещества, являющихся носителями зарядов.

Я.Г. Вант-Гофф (1887) установил, что осмотическое давление, измеренное в растворах солей, кислот и оснований, превышает вычисленное по уравнению $P_{\text{осм}} = C_M RT$. Одновременно было отмечено, что для растворов солей, кислот и оснований экспериментально определенные значения понижения давления пара, изменения температур кипения и кристаллизации всегда больше, чем теоретически рассчитанные для растворов соответствующей концентрации.

Для распространения действия законов на эти растворы Вант-Гофф предложил ввести в их математические выражения

поправочный коэффициент i , названный *изотоническим коэффициентом*. Для каждого раствора изотонический коэффициент определялся экспериментально как отношение практически измеренных значений $P'_{\text{осм}}$, ΔP , $\Delta t'_{\text{кип}}$, $\Delta t'_{\text{крист}}$ к величинам $P_{\text{осм}}$, ΔP , $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{крист}}$, рассчитанным для того же раствора теоретически по законам Рауля и Вант-Гоффа:

$$i = \frac{\Delta P'}{\Delta P} = \frac{\Delta t'_{\text{кип}}}{\Delta t_{\text{кип}}} = \frac{\Delta t'_{\text{крист}}}{\Delta t_{\text{крист}}} = \frac{P'_{\text{осм}}}{P_{\text{осм}}}.$$

Разумеется, для растворов неэлектролитов всегда $i = 1$, тогда как для растворов электролитов $i > 1$. Таким образом, в применении к растворам электролитов уравнения законов Рауля и Вант-Гоффа имеют следующий вид:

$$\Delta P' = iP_{\text{осм}} N_2; \quad \Delta t'_{\text{кип}} = iEC; \quad \Delta t'_{\text{крист}} = iKC; \quad P'_{\text{осм}} = iC_m RT.$$

Шведский ученый С. Аррениус, изучавший электрическую проводимость растворов солей, кислот и оснований, связал их способность проводить электрический ток с отклонением этих растворов от законов Рауля и Вант-Гоффа. Причину этих отклонений Аррениус видел в распаде молекул солей, кислот и оснований в растворах на разноименно заряженные ионы. Вследствие этого общее число растворенных частиц раствора возрастало, а следовательно, возрастали и величины ΔP , $\Delta t_{\text{кип}}$, $\Delta t_{\text{крист}}$, $P_{\text{осм}}$, пропорциональные числу растворенных частиц. В то же время присутствие в растворе ионов, несущих положительные и отрицательные заряды, обуславливало его способность проводить электрический ток. Аррениус установил, что соли, кислоты и основания, для которых $i > 1$, являются электролитами, причем коэффициент i растет с разбавлением растворов. Такой распад молекул электролитов на ионы получил название *электролитической диссоциации*.

Исследования показали, что лишь в некоторых случаях коэффициент i имеет значение, близкое к целому числу (например, для разбавленного раствора KCl $i \approx 1,85$, а для раствора CH_3COOH $i \approx 1,05$). Из этого можно сделать вывод, что электролиты в растворе диссоциируют не полностью, иначе коэффициент i для соединений KCl и CH_3COOH должен был бы равняться двум, поскольку каждая из этих молекул диссоциирует на два иона. Очевидно, процесс электролитической диссоциации обратим и, следовательно, часть молекул электролита остается недиссоциированной на ионы.

Изучение поведения солей, кислот и оснований в водных растворах позволило Аррениусу создать **теорию электролитической диссоциации** (1887). Ее основные **положения** сформулированы ниже:

1. В процессе растворения в воде молекулы электролитов диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные ионы.

2. Положительно заряженные ионы называются *катионами* (к ним относятся, главным образом, ионы металлов и водорода). Отрицательно заряженные ионы называются *анионами*.

3. Количественной мерой процесса диссоциации служит *степень диссоциации α* , которую принято выражать в процентах или в долях единицы.

- *Степень электролитической диссоциации α равна отношению числа молекул электролита, распавшихся на ионы в данном растворе, к общему числу его растворенных молекул.*

4. По степени диссоциации электролиты можно разделить на сильные и слабые. *Сильные электролиты* в водных растворах диссоциированы почти полностью; понятие о степени диссоциации к ним по существу неприменимо, а отклонение изотонического коэффициента i от целочисленных значений в растворах сильных электролитов объясняется другими причинами. *Слабые электролиты* в водных растворах диссоциируют лишь частично; между их ионами и недиссоциированными молекулами в растворах устанавливается динамическое равновесие. К сильным принято относить электролиты, у которых степень диссоциации в 0,1 н растворах при температуре 18 °С больше 30%. В их число входят почти все соли, гидроксиды щелочных и некоторых щелочноземельных металлов и некоторые неорганические кислоты, в том числе HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ и другие.

К слабым относят электролиты со степенью диссоциации $\alpha < 30\%$. К ним принадлежат большинство неорганических кислот (например, HCN, H₂S, H₂SiO₃, H₃BO₃ и др.), малорастворимые гидроксиды и некоторые соли.

Так как электролиты практически полностью распадаются на ионы ($\alpha \approx 1$) лишь при очень большом разбавлении, а в обычных условиях $\alpha < 1$, отклонения растворов электролитов от законов Рауля и Вант-Гоффа, а следовательно, и величина изотонического коэффициента i определяются степенью диссоциации электролита α и числом ионов n , на которые

распадается каждая его молекула. Поэтому степень диссоциации легко определить, зная i ; с другой стороны, зная α , можно рассчитать изотонический коэффициент для раствора данного электролита.

Пусть в некотором объеме раствора содержится N молекул со степенью диссоциации α , причем каждая молекула диссоциирует с образованием n ионов. Тогда в растворе продиссоциируют $N\alpha$ молекул, образуется $nN\alpha$ ионов, а число непродиссоциировавших молекул составит $N - N\alpha$. Общее число частиц после растворения будет равно $nN\alpha + (N - N\alpha)$, а его отношение к общему числу растворенных молекул даст изотонический коэффициент. Таким образом,

$$i = \frac{nN\alpha + N(1 - \alpha)}{N} = \frac{N[\alpha(n-1) + 1]}{N} = \alpha(n-1) + 1,$$

откуда $\alpha = (i - 1) / (n - 1)$.

Этим соотношением пользуются для определения степени диссоциации электролита, если известен его изотонический коэффициент.

Следует отметить, что теория электролитической диссоциации не учитывала взаимодействия между ионами растворенного вещества и молекулами растворителя, но принимала во внимание гидратную теорию растворов Д.И. Менделеева, в основу которой было положено представление о химическом взаимодействии растворенного вещества и растворителя. Известному русскому химику И.А. Каблукову, впервые высказавшему предположение о гидратации ионов в водных растворах электролитов, удалось преодолеть это кажущееся противоречие, что впоследствии привело к объединению теорий Менделеева и Аррениуса и способствовало развитию и углублению учения об электролитической диссоциации.

9.2. Диссоциация электролитов

К электролитам относятся вещества, в молекулах которых атомы связаны ионной (соли, гидроксиды) или полярной (кислоты) химической связью. В связи с этим механизм диссоциации солей несколько отличается от механизма диссоциации кислот.

При внесении в воду кристаллов соли, например хлорида натрия, расположенные на его поверхности ионы притягивают к себе полярные молекулы воды, причем к катионам натрия за счет ион-дипольного взаимодействия молекулы воды притягиваются своими отрицательными полюсами, а к хлорид-ионам — положительными (рис. 9.1). Тепловые колебания ионов в кристалле и соударения притянутых молекул воды с ее свободно перемещающимися молекулами приводят к тому, что гидратированные ионы отделяются от поверхности кристалла и переходят в раствор. При этом на поверхности оказывается следующий слой ионов, который растворяется в свою очередь. Таким образом, в процессе диссоциации солей образуются не свободные ионы, а их гидраты, которые сохраняются и в растворе.

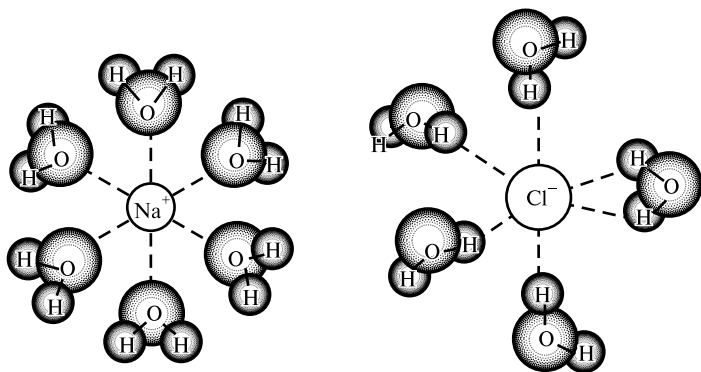


Рис. 9.1. Гидратированные ионы в растворе электролита

Несколько иначе происходит диссоциация молекул с полярной связью. Молекулы воды притягиваются к концам полярной молекулы за счет диполь-дипольного взаимодействия и вызывают расхождение ее полюсов. Возрастают дипольный момент и степень ионности связи, и молекула растворенного вещества сначала поляризуется, а затем диссоциирует на ионы под воздействием непрерывного теплового движения окружающих молекул воды и колебательного теплового движения собственных атомов (рис. 9.2).

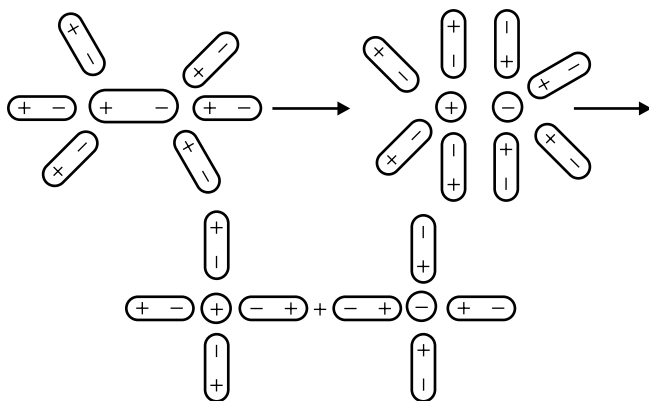
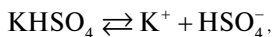


Рис. 9.2. Схема диссоциации молекул с ковалентной полярной связью

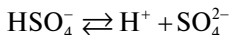
Как и при растворении ионных кристаллов, ионы, образующиеся при диссоциации полярных молекул, гидратированы. Таким образом, процесс ионизации молекул электролитов в водных растворах протекает по общей схеме:



Вещества, в молекулах которых атомы связаны различными видами химической связи, диссоциируют сначала по ионным связям, а затем по полярным. Например, гидросульфат калия легко диссоциирует по ионной связи $K - O$:



труднее по ковалентной полярной связи $H - O$:



и практически не диссоциирует по малополярным связям серы с кислородом.

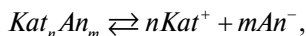
Диссоциация молекул электролитов зависит от полярности молекул растворителя. Кроме воды, ионизирующими растворителями являются органические спирты и кислоты, аммиак и некоторые другие вещества, имеющие полярные молекулы. Ионизирующая сила растворителя определяется его диэлек-

трической проницаемостью ϵ : чем выше последняя, тем больше ослабляются связи между ионами электролита. При растворении солей, кислот и оснований в неполярных или малополярных растворителях (бензоле, сероуглероде и др.) диссоциация на ионы наблюдается лишь в очень малой степени.

9.3. Растворы слабых электролитов

Для уравнения диссоциации слабого электролита можно вывести выражение константы равновесия, которую называют **константой диссоциации** (или **ионизации**).

Если диссоциации подвергается молекула указанного электролита ($Kat_n An_m$)



то в соответствии с законом действия масс уравнение константы равновесия (константы диссоциации) будет иметь вид

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[Kat^+]^n \cdot [An^-]^m}{[Kat_n An_m]}$$

(числитель дроби представляет собой произведение концентраций ионов, образовавшихся в процессе диссоциации, знаменатель — концентрацию непродиссоциировавших молекул).

Закон действия масс в таком виде справедлив лишь для разбавленных растворов слабых электролитов. При его применении к концентрированным растворам или к растворам сильных электролитов необходимо вводить поправочные коэффициенты.

При растворении слабого бинарного⁹ электролита в растворе устанавливается равновесие



существенно сдвинутое в сторону недиссоциированных молекул. Применив к данному равновесию закон действия масс, получим

$$K_{\text{дисс}} = \frac{[Kat^+] \cdot [An^-]}{[KatAn]}.$$

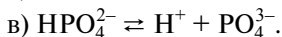
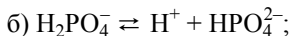
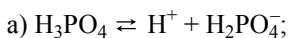
⁹ Бинарным называется электролит, диссоциирующий с образованием одного катиона и одного аниона.

Процессу диссоциации разбавление раствора не препятствует, тогда как обратный процесс замедляется: для образования молекулы необходимо столкновение ионов, а его вероятность с разбавлением раствора уменьшается.

Константа электролитической диссоциации K , напротив, не зависит от концентрации раствора. Она является специфической для данного электролита и растворителя и зависит только от температуры.

Диссоциация многоосновных кислот и оснований двух- и более валентных металлов протекает ступенчато, с образованием ионов различного заряда.

Например, диссоциация ортофосфорной кислоты протекает в три ступени:



Диссоциация по первой ступени (а) характеризуется константой диссоциации K_1 (табл. 9.1). При дальнейшем отщеплении ионов водорода протекают реакции, соответствующие диссоциации по второй и третьей ступеням, которым отвечают константы диссоциации K_2 и K_3 :

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7,5 \cdot 10^{-3},$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6,3 \cdot 10^{-8},$$

$$K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 1,26 \cdot 10^{-12}.$$

Суммарному равновесию $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ соответствует и суммарная константа диссоциации

$$K = \frac{[\text{H}^+]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}.$$

Таблица 9.1

Константы диссоциации (ионизации) некоторых слабых электролитов в водных растворах при 25 °С

Электролит		Константа диссоциации	Электролит		Константа диссоциации
название	формула		название	формула	
Азотистая кислота	HNO_2	$4 \cdot 10^{-4}$	Пероксид водорода	H_2O_2	$K_1 = 10^{-12}$ $K_2 = 10^{-25}$
Кремниевая кислота	H_2SiO_3	$K_1 = 10^{-10}$ $K_2 = 10^{-12}$	Угольная кислота	H_2CO_3	$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ $K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11}$
Сернистая кислота	H_2SO_3	$K_1 = 1,58 \cdot 10^{-2}$ $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$	Уксусная кислота	CH_3COOH	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Сероводород	H_2S	$K_1 = 6 \cdot 10^{-8}$ $K_2 = 10^{-14}$	Фтороводород	HF	$6,61 \cdot 10^{-4}$
Ортофосфорная кислота	H_3PO_4	$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2 = 6,31 \cdot 10^{-8}$ $K_3 = 1,26 \cdot 10^{-12}$	Циановодород	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$
			Гидроксид аммония	NH_4OH	$1,79 \cdot 10^{-5}$

Величины K_1 , K_2 , K_3 и K связаны между собой соотношением $K = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$.

Аналогичные соотношения характеризуют и ступенчатую диссоциацию гидроксидов многовалентных металлов.

При ступенчатой диссоциации электролитов распад по последующей ступени всегда происходит в меньшей степени, чем по предыдущей, т. е. $K_3 < K_2 < K_1$. Это объясняется тем, что энергия, необходимая для отрыва иона от электронейтральной молекулы, всегда меньше, чем энергия отрыва иона от заряженной частицы, и возрастает по мере увеличения ее заряда.

Если в некотором количестве растворителя растворено C молекул слабого бинарного электролита со степенью диссоциации α , то концентрация каждого из ионов составляет $C\alpha$, а концентрация нераспавшихся молекул равна $C - C\alpha = C(1 - \alpha)$. Тогда выражение константы диссоциации примет вид

$$K = \frac{(C\alpha)^2}{C(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C.$$

Это уравнение является математическим выражением **закона разбавления**, сформулированного английским ученым **В. Оствальдом** (1888). Поскольку для данного электролита при постоянной температуре K — величина постоянная, закон разбавления выражает зависимость степени диссоциации α от концентрации раствора C .

Для растворов электролитов с очень малой степенью диссоциации выражение закона Оствальда приобретает упрощенную формулу. Поскольку для таких электролитов $\alpha \ll 1$, этой величиной в знаменателе можно пренебречь и принять $1 - \alpha \approx 1$. При этом уравнение принимает вид

$$K = \alpha^2 C, \text{ или } \alpha = \sqrt{K/C}.$$

Это уравнение наглядно показывает связь, существующую между концентрацией слабого электролита и степенью его диссоциации: с **разбавлением раствора степень диссоциации возрастает**.

9.4. Растворы сильных электролитов

Сильные электролиты в водных растворах диссоциированы практически полностью. Поэтому концентрация ионов в не очень разбавленных растворах таких электролитов весьма значительна, расстояния между ними сравнительно малы и соизмеримы с размерами самих ионов. В таких условиях силы межионного взаимодействия становятся существенными и создаются условия для упорядоченного размещения ионов в растворе, подобного их размещению в кристаллах.

В насыщенных или близких к насыщению растворах сильных электролитов вокруг каждого иона создается «оболочка» из противоположно заряженных ионов (*ионная атмосфера*), препятствующая свободному перемещению ионов в растворе. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению электрической проводимости раствора и создает впечатление неполной диссоциации электролита. Определяемая экспериментально степень диссоциации сильных электролитов оказывается меньше единицы (ста процентов), хотя спектральные и оптические исследования не обнаруживают в растворах сильных электролитов недиссоциированных молекул.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что отмеченное уменьшение степени диссоциации связано не с процессом обра-

зования молекул, а с возрастанием тормозящего действия ионной атмосферы, которое имеет место при увеличении концентрации раствора. Поэтому экспериментально определяемая степень диссоциации сильных электролитов называется **кажущейся степенью диссоциации**. Она не определяется концентрацией раствора и, следовательно, закон действия масс неприменим к растворам сильных электролитов. Из этого положения следует, что все свойства растворов сильных электролитов, зависящие от концентрации раствора (осмотическое давление, понижение давления пара, изменение температур кипения и кристаллизации), проявляются так, как если бы число ионов в растворе было меньше, чем при полной диссоциации электролита.

Американский ученый **Дж. Льюис** (1907) предложил использовать при изучении сильных электролитов понятие **кажущейся концентрации**, или **активности**:

- **активность** — это величина, использование которой вместо концентрации в уравнении закона действия масс делает его справедливым для всех электролитов и неэлектролитов при любых концентрациях.

Активность иона является, по существу, той эффективной его концентрацией, которая проявляется во всех химических процессах, протекающих при участии данного иона. Активность a связана с концентрацией раствора уравнением

$$a = fc,$$

где f — коэффициент активности. Он характеризует отличие свойств растворов сильных электролитов и вообще реальных растворов от идеальных растворов.

Различным ионам соответствуют разные коэффициенты активности. Кроме того, f зависит от условий и, в первую очередь, от концентрации раствора. В концентрированных растворах коэффициенты активности меньше единицы, а с разбавлением раствора приближаются к единице. Для предельно разбавленных растворов, где силы межионного взаимодействия практически отсутствуют из-за отдаленности ионов друг от друга, $f \approx 1$, т. е. $a \approx c$.

В разбавленных растворах природа ионов мало влияет на значения их коэффициентов активности. Приближенно можно считать, что коэффициент активности данного иона зависит только от его заряда Z и от ионной силы раствора I ,

которая равна полусумме произведений концентраций всех находящихся в растворе ионов на квадрат их заряда:

$$I = \frac{1}{2}(C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2).$$

Например, в растворе, содержащем 0,1 моль/л хлорида калия и 0,1 моль/л хлорида бария, концентрация ионов K^+ (C_1) равна 0,1 моль/л, $Z_1 = 1$; концентрация ионов Ba^{2+} (C_2) равна 0,1 моль/л, $Z_2 = 2$; общая концентрация хлорид-ионов Cl^- (C_3) составляет $0,1 + 0,1 \cdot 2 = 0,3$ моль/л, $Z_3 = 1$. Отсюда ионная сила раствора

$$I = \frac{1}{2}[0,1 \cdot 1^2 + 0,1 \cdot 2^2 + 0,3(-1)^2] = \frac{1}{2}(0,1 + 0,4 + 0,3) = 0,4.$$

В таблице 9.2 приведены значения коэффициентов активности ионов различного заряда при различных ионных силах раствора.

Таблица 9.2

Коэффициенты активности ионов f при различных ионных силах раствора

Ионная сила раствора I	Заряд иона Z			Ионная сила раствора I	Заряд иона Z		
	± 1	± 2	± 3		± 1	± 2	± 3
0,05	0,84	0,50	0,21	0,3	0,81	0,42	0,14
0,1	0,81	0,44	0,16	0,4	0,82	0,45	0,17
0,2	0,80	0,41	0,14	0,5	0,84	0,50	0,21

С помощью данных этой таблицы легко установить, что в рассмотренном выше растворе коэффициенты активности однозарядных ионов K^+ и Cl^- одинаковы и равны 0,82, а коэффициент активности двухзарядного иона Ba^{2+} равен 0,45.

Если использовать вместо концентраций ионов и недиссоциированных молекул их активности, то законы химического равновесия можно применять и к сильным электролитам. В частности при этом можно рассчитать значения констант диссоциации сильных кислот (табл. 9.3).

Несмотря на то, что эти константы носят формальный характер, они дают возможность сравнивать друг с другом свойства сильных кислот.

Таблица 9.3

Константы диссоциации некоторых сильных кислот в водных растворах при 25 °С

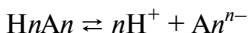
Кислота	Формула	Константа диссоциации K
Азотная	HNO_3	43,6
Бромоводород	HBr	10^9
Иодоводород	HI	10^{11}
Серная	H_2SO_4	$K_1 = 10^3; K_2 = 10^{-2}$
Хлороводород	HCl	10^7

Введение понятия об активности не раскрывает механизма процессов взаимодействия ионов между собой и с молекулами растворителя. Это лишь удобный прием, помогающий изучать свойства растворов сильных электролитов, применяя к ним законы химического равновесия.

9.5. Теория кислот и оснований

Рассмотренные выше положения теории электролитической диссоциации основываются на свойствах трех важнейших классов химических соединений — кислот, оснований и солей.

Кислоты. Они отличаются способностью реагировать с некоторыми металлами с выделением водорода, взаимодействовать с основаниями с образованием солей и воды, имеют кислый вкус. Эти свойства, характерные для всех кислот, связаны с тем, что в составе их молекул обязательно присутствуют катионы водорода, которые поступают в раствор при диссоциации кислоты. Общая схема диссоциации кислот



позволяет, с точки зрения теории электролитической диссоциации, определить кислоты как *электролиты, которые в водных растворах диссоциируют с образованием ионов водорода.*

У сильных кислот их специфические свойства проявляются в большей степени, чем у слабых. Чем больше константа диссоциации кислоты, тем она сильнее. Так, фтороводород HF и циановодород HCN относятся к слабым кислотам, однако HF ($K = 6,61 \cdot 10^{-4}$) значительно сильнее, чем HCN

($K = 7,9 \cdot 10^{-10}$). Некоторые кислоты по первой ступени диссоциации относятся к сильным, а по второй — к слабым кислотам. Примером может служить серная кислота H_2SO_4 ($K_1 = 10^3$, $K_2 = 10^{-2}$). Кислоты, константы диссоциации которых лежат в пределах от 10^2 до 10^{-3} , принято относить к кислотам средней силы. Примерами таких кислот являются ортофосфорная H_3PO_4 и сернистая H_2SO_3 кислоты по первой степени диссоциации (см. табл. 9.1).

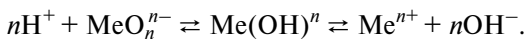
Основания. Водные растворы оснований мылки на ощупь и обладают способностью взаимодействовать с кислотами с образованием солей и воды. Эти свойства, характерные для оснований, обусловлены тем, что в состав их молекул входят гидроксид-ионы, которые отщепляются в водных растворах при диссоциации оснований. Все основания диссоциируют по общей схеме



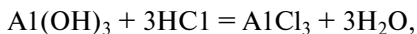
и с позиций теории электролитической диссоциации **основания** — это электролиты, которые в водных растворах диссоциируют с образованием гидроксид-ионов.

Сила оснований, как и сила кислот, определяется константой их диссоциации. Чем больше константа диссоциации основания, тем оно сильнее.

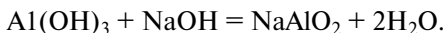
Гидроксиды некоторых металлов способны реагировать не только с кислотами, но и с основаниями, а в водных растворах диссоциировать как по кислотной, так и по основной схеме:



Такие гидроксиды называются *амфотерными*, или *амфолитами*. К амфолитам относятся гидроксиды бериллия, цинка, алюминия, хрома (III) и некоторых других металлов. Например, при растворении гидроксида алюминия в соляной кислоте он проявляет свойства основания:



а при взаимодействии с гидроксидом натрия ведет себя как кислота:



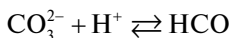
Явление амфотерности объясняется тем, что в молекулах амфотерных электролитов связи между металлом и кисло-

родом, водородом и кислородом имеют почти одинаковую прочность, и диссоциация возможна по месту любой из этих связей.

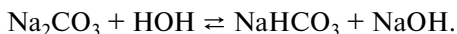
Все эти представления о кислотах и основаниях полностью справедливы только для их водных растворов, т. е. являются частным случаем проявления кислотно-основных свойств химических соединений. Изучение процессов, протекающих без участия растворителя или в неводных средах, потребовало существенного дополнения и обобщения этих представлений. В первой половине XX в. было предложено несколько обобщенных теорий кислот и оснований, среди которых наибольшее распространение получила **протонная теория**, выдвинутая в 1923 г. датским ученым Бренстедом и английским ученым Лоури.

Согласно протонной теории, **кислотой является всякая частица** (молекула или ион), *отдающая протон H^+* ; **основанием является частица** (молекула, ион), *присоединяющая протон*.

Таким образом, в соответствии с протонной теорией к кислотам и основаниям относятся не только нейтральные молекулы, но и ионы. Например, к основаниям следует отнести карбонат-ион, который в водном растворе легко вступает в реакцию

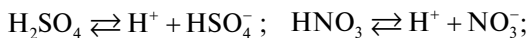


или



Протонная теория подразделяет кислоты на три типа:

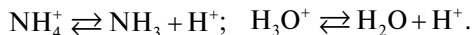
1) *нейтральные*:



2) *анионные* — представляют собой отрицательные ионы:

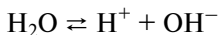


3) *катионные* — представляют собой положительные ионы:

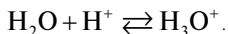


Аналогичная классификация может быть дана и для оснований: *нейтральные* (NH_3 , H_2O), *анионные* (OH^- , Cl^- , NO_3^-), *катионные* ($H_2N - NH_3^+$).

Согласно протонной теории, растворители типа воды и жидкого аммиака являются амфотерными веществами. Так, в процессе



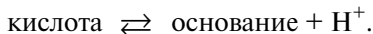
вода отщепляет протон и, следовательно, является кислотой, однако в реакции образования иона гидроксония она присоединяет протон и тем самым проявляет свойства основания:



К амфотерным веществам относят анионы многоосновных кислот, способные и отщеплять, и присоединять протон:



Реакция отщепления протона может быть выражена схемой



При этом кислота и основание, участвующие в процессе, называются сопряженными. Например, ион H_2PO_4^- — основание, сопряженное кислоте H_3PO_4 , а ион NH_4^+ — кислота, сопряженная основанию NH_3 .

Итак, согласно протонной теории, *одно и то же вещество проявляет себя как кислота или как основание в зависимости от того, с каким другим веществом оно взаимодействует*. Определяющим фактором в этом вопросе является энергия связи каждого из реагирующих веществ с протоном. Так, в ряду $\text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{HF}$ эта энергия убывает, и потому в реакции с NH_3 вода проявляет свойства кислоты, а в реакции с HF — свойства основания.

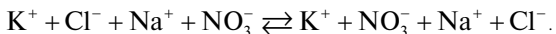
Протонная теория кислот и оснований позволила объяснить характер многих химических соединений и механизм ряда важных природных процессов. С ее помощью объясняются основные свойства таких органических соединений, как амины, эфиры, кетоны и другие, которые способны с помощью донорно-акцепторной связи присоединять протоны. С позиций протонной теории вскрыт механизм формирования почвенной щелочности, что имеет большое значение при ирригационной оценке поливных вод и разработке мероприятий по снижению щелочности почв и предотвращению их ошелачивания.

9.6. Реакции в растворах электролитов

Реакции в растворах электролитов сводятся к взаимодействию ионов, которые образуются при диссоциации молекул. Как правило, подобные реакции протекают с высокой скоростью и без разрушения реагирующих ионов. Это объясняется тем, что к энергии теплового движения ионов в растворе добавляется энергия электростатического притяжения между ионами: частицам, имеющим противоположные заряды, легче достичь энергии, равной энергии активации, и преодолеть барьер активации, чем незаряженным частицам.

Реакции в растворах электролитов, при которых не происходит изменения степеней окисления взаимодействующих ионов, называют *ионообменными реакциями*, а их уравнения — *ионно-молекулярными уравнениями*.

Хотя ионы одного и того же электролита имеют разноименные заряды и могут вновь соединяться в растворе, из-за сольватации ионов этот процесс происходит далеко не в полной мере, а образовавшиеся молекулы могут вновь распадаться. В равновесной системе число распадающихся в единицу времени ионов равно числу соединяющихся. Если в такой системе заменить один электролит другим, близким ему по свойствам, то сколько-нибудь существенного нарушения равновесия не произойдет. Например, при добавлении нитрата натрия к раствору хлорида калия обе соли в растворе продиссоциируют полностью и соответствующие им ионы могут образовывать новые соединения, также диссоциированные полностью:

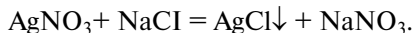


В такой равновесной системе концентрации ионов будут постоянными при постоянных условиях, никаких продуктов взаимодействия не образуется, т. е. реакция не идет.

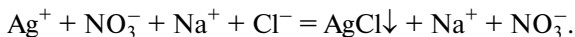
Однако если прибавляемый к раствору электролит образует ионы, резко отличающиеся по свойствам от тех, что уже присутствуют в растворе, то между противоположно заряженными ионами различных электролитов может произойти взаимодействие. Образовавшееся при этом соединение будет устойчивым, если степень его диссоциации мала, либо если оно удаляется из сферы взаимодействия в виде осадка или газа. Такие процессы сопровождаются уменьшением энергии Гиббса ($\Delta G < 0$) и протекают практически до конца в направлении образования продуктов реакции.

При написании ионных уравнений таких реакций принято изображать формулы сильных электролитов в виде ионов, а слабых электролитов, газообразных и малорастворимых веществ — в виде молекул.

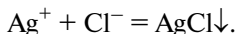
Реакции, протекающие с образованием осадка. При сливании растворов нитрата серебра и хлорида натрия образуется белый творожистый осадок хлорида серебра. Молекулярное уравнение этой реакции выглядит так:



Сильные электролиты находятся в растворе в виде ионов:



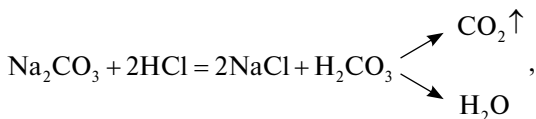
Исключив из правой и левой части уравнения ионы, не взаимодействующие между собой, получаем ионное уравнение, выражающее сущность данного процесса:



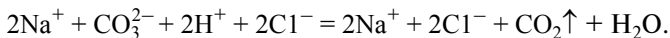
Поскольку хлорид серебра выпадает в осадок и не участвует в обратной реакции, реакция практически идет до конца.

Для составления ионно-молекулярных реакций этого типа необходимо знать, какие соли и основания растворимы в воде и какие практически нерастворимы. Общая характеристика растворимости некоторых солей и оснований представлена в табл. 9.4.

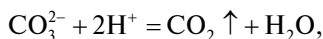
Реакции, протекающие с образованием газов. Вещество может удаляться из сферы взаимодействия ионов не только в виде осадка, но и в виде газа. При взаимодействии карбонатов с сильными кислотами образуется угольная кислота, которая практически полностью разлагается на диоксид углерода и воду:



или в ионной форме



Сущность происходящего процесса выражает ионное уравнение реакции:



равновесие которой полностью смещено вправо и которая протекает до конца.

Таблица 9.4

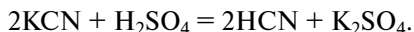
Растворимость солей и оснований в воде

Анионы	Катионы												
	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺
Cl ⁻	Р	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
S ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	—	Р	Р	Н	—	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	Н	Н	—	Н	Н	—
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Н	Р	Р	Р	Р	Р
CO ₃ ²⁻	Р	Р	Р	—	Н	Н	Н	Н	Н	—	Н	Н	—
PO ₄ ³⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
OH ⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Н	Н

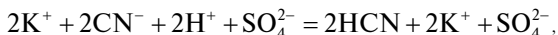
Р — растворимое вещество, М — малорастворимое вещество, Н — практически нерастворимое вещество; прочерк — вещество не существует или разлагается водой.

Реакции, протекающие с образованием слабых электролитов.

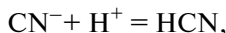
При взаимодействии раствора цианида калия с серной кислотой происходит обменная реакция:



Образующаяся при этом синильная кислота (циановодород) является слабым электролитом ($K = 7,9 \cdot 10^{-10}$). Уравнение реакции в ионной форме имеет вид



в сокращенной форме



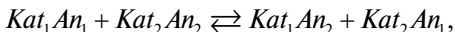
причем равновесие реакции почти полностью смещается вправо и она протекает до конца, так как в результате образуется слабый электролит. Частным случаем молекулярно-ионных процессов этого типа являются реакции нейтрализации, в результате которых образуется слабый электролит — вода.

9.7. Ионные равновесия и их смещение

В растворах электролитов всегда устанавливается равновесие, соответствующее температуре, химической природе и концентрации растворенных веществ. К подобной системе, содержащей один электролит —



или два электролита —



применимы законы химического равновесия.

С изменением условий, в которых установилось равновесие, оно нарушается и сменяется новым. Например, в растворе слабого электролита — уксусной кислоты CH_3COOH — устанавливается динамическое равновесие



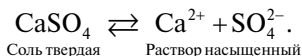
которое, согласно закону действия масс, характеризуется константой равновесия или константой диссоциации:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[CH_3COO^-] \cdot [H^+]}{[CH_3COOH]}.$$

Если увеличить концентрацию ионов CH_3COO^- , например, добавляя в раствор сильный электролит (ацетат натрия CH_3COONa), равновесие системы сместится влево, поскольку для сохранения постоянного значения константы диссоциации $K_{\text{дис}}$ должна возрасти концентрация непродиссоциировавших молекул CH_3COOH и уменьшиться концентрация ионов водорода.

Аналогичное явление имеет место и в растворах малорастворимых электролитов, в которых устанавливается равновесие между твердым веществом (осадком) и его насыщенным раствором.

Так как при растворении электролита в раствор переходят не его молекулы, а ионы, то в насыщенном растворе малорастворимого электролита, например сульфата кальция $CaSO_4$, установится равновесие:



Константа данного равновесия выражается уравнением

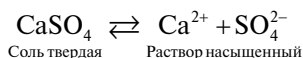
$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CaSO}_4]}, \text{ или } K_{\text{дис}} [\text{CaSO}_4] = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}].$$

При постоянной температуре раствора константа диссоциации и концентрация твердой соли $[\text{CaSO}_4]$ — постоянные величины. Поэтому произведение двух постоянных в последнем уравнении является также постоянной величиной, называемой **произведением растворимости (ПР)**:

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = \text{ПР}.$$

Таким образом, ПР — *это постоянная величина, равная произведению концентраций ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита при постоянной температуре.*

Если к рассматриваемой равновесной системе



добавить хорошо растворимый электролит, имеющий общий с сульфатом кальция ион SO_4^{2-} , например Na_2SO_4 , то равновесие системы в соответствии с принципом Ле Шателье сместится влево, в сторону образования кристаллов CaSO_4 . Ионы Ca^{2+} и SO_4^{2-} будут удаляться из раствора, переходя в осадок. В итоге в системе установится новое равновесие, при котором произведение концентраций ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} будет равно тому же самому значению произведения растворимости сульфата кальция $\text{ПР}_{\text{CaSO}_4}$, хотя содержание CaSO_4 в растворе уменьшится.

Зная растворимость электролита, легко рассчитать численное значение его произведения растворимости. Например, растворимость CaSO_4 при 20°C равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Это значит, что в насыщенном растворе сульфата кальция концентрация каждого из ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} равна $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Следовательно, произведение растворимости

$$\text{ПР}_{\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = (1,5 \cdot 10^{-2})^2 = 2,25 \cdot 10^{-4}.$$

Зная произведение растворимости (табл. 9.5), можно решать многие вопросы, связанные с образованием или растворением

осадков. Однако следует учитывать, что произведение растворимости, вычисленное без учета коэффициента активности, является постоянной величиной лишь для малорастворимых электролитов и в том случае, если в растворе не содержится значительных количеств других электролитов. Для хорошо растворимых электролитов величина произведения растворимости в насыщенном растворе может значительно изменяться в присутствии других веществ за счет изменения коэффициента активности ионов.

Таблица 9.5

Произведение растворимости некоторых малорастворимых веществ при 25 °С

Вещество	ПР	Вещество	ПР	Вещество	ПР
AgBr	$5,0 \cdot 10^{-13}$	CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	CdS	$7,1 \cdot 10^{-28}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-4}$	CoS	$1,9 \cdot 10^{-27}$
AgI	$8,1 \cdot 10^{-17}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$	HgS	$3,0 \cdot 10^{-54}$
Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$	Cu ₂ S	$1 \cdot 10^{-48}$	NiS	$1,1 \cdot 10^{-27}$
BaCO ₃	$4,9 \cdot 10^{-9}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$	ZnS	$6,9 \cdot 10^{-26}$
BaSO ₄	$1,08 \cdot 10^{-10}$	Mg(OH) ₂	$5,5 \cdot 10^{-12}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$

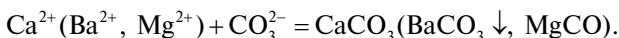
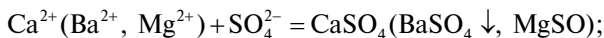
Химические реакции с участием электролитов протекают во многих природных системах — почвах, водах, живых организмах. На них основаны различные технологические процессы.

В почвенном растворе содержатся многие легко-, средне- и труднорастворимые минеральные, органоминеральные и органические вещества. Количественный состав почвенного раствора изменяется в очень широких пределах: концентрация растворенных в нем соединений может колебаться от десятых долей грамма до нескольких граммов на литр, или от 5–7 до 100–150 мэкв/л катионов и анионов. Как правило, в почвенном растворе присутствуют катионы Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и анионы HCO₃⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻. Таким образом, реакции, протекающие в почвенном растворе или связанные с ионным обменом между твердой и жидкой фазами почвы, являются, по существу, обменными реакциями в растворах электролитов. На этих реакциях основаны многие естественные процессы, определяющие особенности почвенного покрова,

сформировавшегося в том или ином биоклиматическом поясе. На обменных реакциях основывается и антропогенное влияние, целью которого является направленное улучшение агрохимических характеристик почвы, повышение ее плодородия.

Реакции ионного обмена постоянно протекают в природных водах: в устьях рек, где пресная речная вода смешивается с соленой морской водой, при подъеме глубинных минерализованных грунтовых вод в подпочвенные слои и почву и т. д.

Во многих районах глубинные воды артезианских бассейнов представляют собой хлоридные рассолы, содержащие ионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} . Поднимаясь в верхние геологические горизонты, эти глубинные рассолы смешиваются с карбонатными и сульфатными подземными водами, что сопровождается протеканием ионных реакций:



Осаждение из грунтовых и почвенных вод гипса ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) вызывает огипсовывание пород, осаждение CaCO_3 — их кальцитизацию.

Принцип Ле Шателье позволяет определить направление таких реакций и условия формирования минералов. Так, осенью при понижении температуры из минерализованных вод осаждаются соли, образование которых сопровождается выделением теплоты, тогда как весной, с повышением температуры, эти минералы растворяются.

9.8. Электролитическая диссоциация воды и водородный показатель

Химически чистая вода очень плохо проводит электрический ток, но все же обладает измеримой электрической проводимостью, которая обусловлена незначительной диссоциацией или, точнее, электролитической ионизацией воды:



Водородные ионы гидратируются с образованием ионов гидроксония: $\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}_3^+$. Таким образом, электролитическая диссоциация воды протекает по схеме



однако для удобства ограничиваются рассмотрением первого, более простого уравнения реакции.

При 25 °С степень электролитической диссоциации воды составляет $1,8 \cdot 10^{-9}$. Следовательно, для характеристики ее диссоциации применим закон действия масс, и выражение константы равновесия этого процесса имеет вид

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}, \text{ или } [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}].$$

Так как степень диссоциации воды очень мала, концентрацию ее недиссоциированных молекул $[\text{H}_2\text{O}]$ можно считать равной общей концентрации воды, т. е. практически $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$, и произведение $K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$ также является постоянной величиной. $K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ называется *ионным произведением воды*. Легко вычислить $K_{\text{H}_2\text{O}}$ при 25 °С. В 1 л воды, масса которой равна 1000 г, содержится $1000/18,02 = 55,55$ моль H_2O . Следовательно, концентрации водородных ионов и гидроксид-ионов в чистой воде при указанной температуре

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 55,55 \cdot 1,8 \cdot 10^{-9} = 1,000 \cdot 10^{-7} \text{ моль / л.}$$

Тогда

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Поскольку $K_{\text{H}_2\text{O}} \neq 0$, не может быть водного раствора, в котором $[\text{H}^+]$ или $[\text{OH}^-]$ равнялись бы нулю. Следовательно, в любом водном растворе всегда присутствуют и ионы H^+ , и ионы OH^- .

Растворы, в которых концентрации этих ионов одинаковы, т. е. $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, называются *нейтральными*. Если $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то реакция раствора становится *кислой*, и кислотность тем выше, чем больше концентрация ионов H^+ . При $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ реакция среды в растворе становится *щелочной*.

Так как ионное произведение воды $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ является постоянной величиной и $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$, то о концентрации гидроксид-ионов в растворе можно судить по известной концентрации ионов водорода, т. е. $[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}}/[\text{H}^+]$. Таким образом, величины кислотности и щелочности раствора можно количественно охарактеризовать концентрацией ионов водорода:

$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л — нейтральная среда;

$[H^+] > [OH^-] > 10^{-7}$ моль/л — кислая среда;

$[H^+] < [OH^-] < 10^{-7}$ моль/л — щелочная среда.

При оценке кислотности и щелочности среды пользуются не концентрацией водородных ионов, а взятым с обратным знаком значением ее десятичного логарифма pH , называемым *водородным показателем*: $pH = -\lg[H^+]$.

Соотношение между реакцией среды, концентрациями ионов H^+ и OH^- и значениями водородного показателя выражаются следующим образом: *нейтральная среда* — $pH = 7$; *кислая среда* — $pH < 7$; *щелочная среда* — $pH > 7$.

Оценка pH растворов имеет большое практическое значение. Для определения pH существует много способов. При быстрых ориентировочных определениях используют так называемые pH -индикаторы — слабые органические основания и кислоты, окраска которых изменяется в зависимости от концентрации водородных ионов (табл. 9.6).

Таблица 9.6

Характеристика некоторых pH -индикаторов

Индикатор	Цвет индикатора в различных средах и интервал перехода окраски		
	в кислой	в нейтральной	в щелочной
Лакмус	красный $pH < 5$	фиолетовый $5 < pH < 8$	синий $pH > 8$
Фенолфталеин	бесцветный $pH < 8,0$	бледно-малиновый $8,0 < pH < 9,8$	малиновый $pH > 9,8$
Метиловый оранжевый	розовый $pH < 3,1$	бледно-оранжевый $3,1 < pH < 4,4$	желтый $pH > 4,4$

Более точное определение pH растворов осуществляется с помощью специальных приборов, называемых pH -метрами.

9.9. Гидролиз солей

Гидролизом называется процесс обменного разложения соединений в результате их взаимодействия с молекулами воды. Этот процесс играет огромную роль в природе и технике.

Разрушение горных пород в значительной мере обусловлено гидролизом алюмосиликатов, в живых организмах протекает гидролиз полисахаридов, белков и жиров. Процессы осаждения крахмала, переработки древесины и многие другие основаны на реакциях гидролиза. Одним из важнейших случаев гидролиза является гидролиз солей, т. е. процесс взаимодействия ионов соли с ионами воды, в результате которого образуется слабый электролит и который сопровождается смещением ионного равновесия воды и изменением pH среды.

В соответствии с гидратной теорией растворов все ионы, образующиеся при диссоциации солей, гидратированы, т. е. окружены в растворе оболочкой из молекул воды, причем прочность связей между ионами и их гидратными оболочками может быть весьма различной. О прочности связей, образуемых катионами и анионами растворенных солей с водой, можно приближенно судить по силе основания и кислоты, которые образовали данную соль.

Различают четыре типа солей и три случая гидролиза:

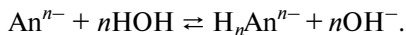
1. *Соль образована катионом сильного основания и анионом сильной кислоты.* Например, Na_2SO_4 , KCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 и т. д.

Катионы сильных оснований (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} и т. п.) и анионы сильных кислот (Cl^- , I^- , NO_3^- , SO_4^{2-} и т. п.) в водных растворах сильно гидратированы и не могут присоединять к себе катионы H^+ или анионы OH^- из молекул воды. Поэтому образованные ими соли не гидролизуются.

Реакция среды в таких растворах практически нейтральная, pH 7.

2. *Соль образована катионами сильного основания и анионами слабой кислоты.* Например, K_2S , Na_2CO_3 , NaNO_2 , CH_3COONa .

Гидролиз таких солей обусловлен связыванием ионов водорода воды и аниона соли в слабодиссоциирующую кислоту и называется *гидролизом по аниону*. В общем виде этот процесс может быть представлен уравнением



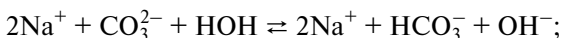
Рассмотрим гидролиз Na_2CO_3 .

В воде Na_2CO_3 диссоциирует, образуя ионы натрия Na^+ и CO_3^{2-} . Анион CO_3^{2-} связывается с ионом водорода H^+ из воды и образует малодиссоциирующую группу HCO_3^- , а ион Na^+ может присоединять к себе из воды гидроксогруппу. Но сое-

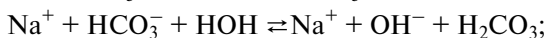
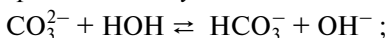
динение NaOH является сильным электролитом, легко распадается на ионы, а значит OH⁻-группа находится в свободном состоянии.

Процесс гидролиза можно записать

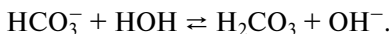
а) в ионном виде (полном и сокращенном):



Уравнение гидролиза по I ступени:

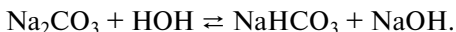


II ступени:



В результате гидролиза в растворе находится избыток гидроксид-ионов, значит, среда щелочная (pH > 7). Индикатор фенолфталеин окрасит раствор в малиновый цвет, индикатор лакмус — в синий цвет;

б) в молекулярном виде:



Вторая ступень гидролиза идет слабо, кроме того, в растворе накапливаются гидроксид-ионы и равновесие сдвигается влево. Второй ступенью гидролиза можно пренебречь.

Гидролиз в данном случае идет по аниону. Причем, чем слабее кислота, образующая соль, тем сильнее идет гидролиз.

Рассмотрим гидролиз NaNO₂.

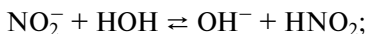
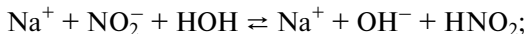
В воде соль диссоциирует по уравнению



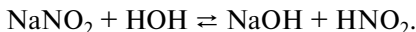
Ионы натрия, имеющие положительный заряд, отрывают от воды OH⁻-группу, образуя сильный электролит NaOH, а анионы NO₂⁻ способны отрывать от воды ионы H⁺, образуя слабый электролит — азотистую кислоту HNO₂.

Процесс гидролиза можно записать

а) в ионном виде (полном и сокращенном):



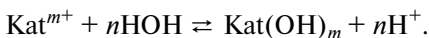
б) в молекулярном виде:



Гидролиз идет по аниону. В растворе избыток гидроксид-ионов, среда щелочная, $\text{pH} > 7$.

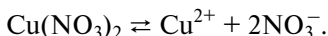
3. Соль образована катионом слабого основания и анионом сильной кислоты. Например: CuCl_2 , FeCl_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Br , ZnCl_2 , FeSO_4 и другие.

Гидролиз таких солей обусловлен связыванием гидроксид-ионов воды и катионов соли в слабодиссоциирующее основание и называется **гидролизом по катиону**. В общем виде гидролиз по катиону может быть выражен уравнением



Рассмотрим гидролиз $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

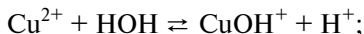
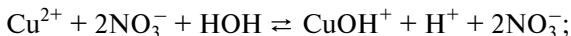
Эта соль образована слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HNO_3 . В воде соль диссоциирует:



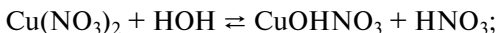
Катионы Cu^{2+} отрывают от воды гидроксид-ион OH^- и образуют слабый электролит CuOH^+ , анионы NO_3^- могут с катионами водорода H^+ образовывать азотную кислоту HNO_3 , которая не является слабым электролитом и диссоциирует на ионы.

Уравнение гидролиза по I ступени:

а) в ионном виде:

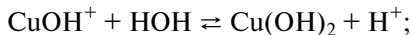
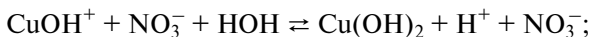


б) в молекулярном виде:

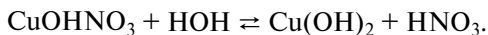


II ступень:

а) в ионном виде:



б) в молекулярном виде:



Гидролиз идет по катиону. В растворе избыток ионов водорода, среда кислая, $\text{pH} < 7$, гидролиз идет по I ступени. Индикатор лакмус окрасит раствор в красный цвет, в присутствии фенолфталеина окраска раствора не изменится.

Пример. Гидролиз ZnCl_2 .

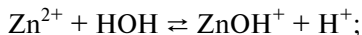
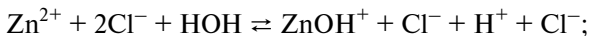
Соль образована слабым основанием $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой HCl , в воде диссоциирует:



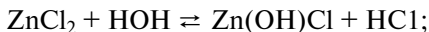
Катионы Zn^{2+} с гидроксид-ионами образуют слабый электролит ZnOH^+ , а ионы Cl^- с ионами водорода H^+ образуют соляную кислоту, которая не является слабой кислотой.

Уравнение гидролиза идет в основном по I ступени:

а) в ионном виде:

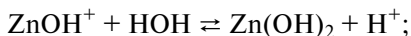
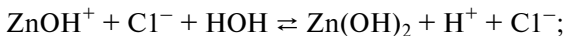


б) в молекулярном виде:

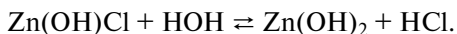


II ступень:

а) в ионном виде:

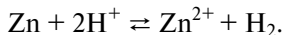
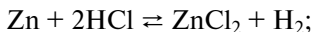


б) в молекулярном виде:



Гидролиз идет по катиону. В растворе образуется избыток ионов водорода, среда кислая, $\text{pH} < 7$.

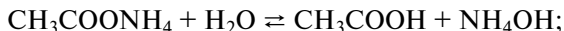
Образующаяся в результате гидролиза соляная кислота — одна из самых сильных кислот, поэтому, если добавить к водному раствору ZnCl_2 металлический цинк и немного подогреть, может начаться реакция:



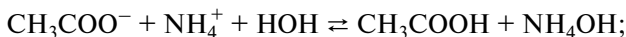
4. Соль образована катионами слабого основания и анионами слабой кислоты. Например: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Гидролиз таких солей называется **гидролизом по катиону и аниону**. Соли этого типа гидролизуются легче других, так как их ионы одновременно связывают ионы H^+ и OH^- . При этом в зависимости от зарядности катиона и основности кислоты могут быть получены различные вещества:

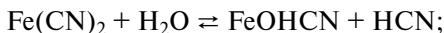
а) если катион и анион однозарядны, при гидролизе образуются слабо диссоциирующие основание и кислота. Например,



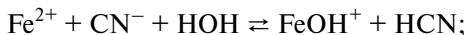
в ионной форме



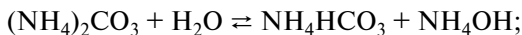
б) если катион соли многозаряден, образуются слабая кислота и основная соль:



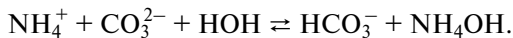
в ионной форме



в) если соль образована многоосновной кислотой, получаются слабое основание и кислая соль:



в ионной форме

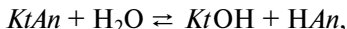


При гидролизе солей, образованных слабым основанием и слабой кислотой, $\text{pH} \approx 7$, если получившаяся кислота и основание близки по силе. Если образующаяся кислота сильнее основания, среда будет слабокислой ($\text{pH} < 7$), если образующаяся кислота слабее основания — слабощелочной ($\text{pH} > 7$).

Процесс гидролиза может быть количественно охарактеризован степенью и константой гидролиза.

Степенью гидролиза h называется отношение числа гидролизированных молекул к общему числу растворенных молекул (выражается в процентах). Степень гидролиза определяется как природой соли, так и концентрацией и температурой раствора. Для увеличения степени гидролиза следует разбавить раствор или повысить его температуру.

Если реакцию гидролиза соли в общем виде представить уравнением



то уравнение константы равновесия реакции

$$K = \frac{[\text{KtOH}][\text{HAn}]}{[\text{KtAn}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

Поскольку концентрацию H_2O в разбавленных растворах можно считать постоянной величиной, то и произведение $K[\text{H}_2\text{O}]$ является постоянной величиной и называется *константой гидролиза* K_r :

$$K_r = K[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{KtOH}][\text{HAn}]}{[\text{KtAn}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

В случае гидролиза по аниону уравнение константы гидролиза примет вид

$$K_r = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAn}]}{[\text{An}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}[\text{HAn}]}{[\text{H}^+][\text{An}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}}},$$

в случае гидролиза по катиону

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{KtOH}}}.$$

Очевидно, что для гидролиза по катиону и по аниону выражение константы гидролиза имеет вид

$$K_r = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{HAn}} K_{\text{KtOH}}}.$$

Как и для процессов электролитической диссоциации, степень и константа гидролиза связаны между собой **законом разбавления Оствальда** $h = \sqrt{K_r / C}$, который еще раз подтверждает, что с разбавлением раствора степень гидролиза увеличивается.

9.10. Факторы, влияющие на протекание гидролиза

1. Гидролиз можно усилить при нагревании, так как процесс гидролиза эндотермический и увеличение температуры по принципу Ле Шателье сдвинет равновесие вправо.

2. Гидролиз усиливается при разбавлении растворов, так как увеличивается концентрация воды и равновесие сдвигается вправо.

3. Гидролиз можно замедлить, если увеличить концентрацию соли, а также увеличить концентрацию продуктов гидролиза, т. е. подкислить раствор соли сильной кислоты и слабого основания или подщелочить раствор соли сильного основания и слабой кислоты.

Гидролитические процессы играют важную роль в природе. Так, одним из изначальных условий почвообразования является выветривание горных пород, т. е. процесс их химического разрушения под воздействием воды и воздуха. В основе этого процесса лежит гидролиз горных пород и образование вторичных минералов, разнообразных по химическому составу и формирующих минеральную часть почвы. Так, при гидролизе пород, содержащих алюминий и железо, образуются гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, входящие в состав минеральных почвенных коллоидов и, следовательно, в состав почвенного поглощающего комплекса (ППК). Наличие Al^{3+} в ППК обуславливает почвенную кислотность — результат интенсивного гидролиза соединений алюминия.

Вопросы для самоконтроля

1. Почему растворы электролитов обнаруживают большее понижение температуры кристаллизации и большее повышение температуры кипения, чем эквимоларные растворы неэлектролитов?

2. Дайте определения кислоты, основания, соли с точки зрения теории электролитической диссоциации, подкрепив их соответствующими примерами.

3. Почему вода является амфотерным веществом с точки зрения протонной теории? Какие кислоты и основания называются сопряженными? Приведите примеры.

4. Кажущаяся степень диссоциации хлорида натрия в 0,1 н растворе равна 0,84. Чему равно осмотическое давление этого раствора при 27 °С?

5. При растворении 0,1 моль HF в 1 л воды 15% растворенных молекул распалось на ионы. Чему равен изотонический коэффициент этого раствора?

Ответ: 1,15.

6. При какой температуре будет кристаллизоваться одномолярный раствор CuSO_4 , если степень его диссоциации равна 0,4?

Ответ: –2,6 °С.

7. При какой температуре будет кипеть двумолярный раствор гидроксида калия KOH , если степень его диссоциации равна 0,89?

Ответ: 101,97 °С.

8. Давление водяных паров при температуре 17°C равно $1\,937\text{ Па}$, а давление пара раствора, содержащего $63\text{ г Ca(NO}_3)_2$ в 1000 г раствора, — $1\,903,5\text{ Па}$. Вычислите кажущуюся степень диссоциации нитрата кальция в этом растворе.

Ответ: $0,67$.

9. К каждому из растворов: NaOH , K_2S , AgNO_3 , KNO_3 прилили раствор соляной кислоты. В каких случаях произошли реакции? Выразите их молекулярными и молекулярно-ионными уравнениями.

10. Составьте молекулярные и молекулярно-ионные уравнения гидролиза солей: K_2SO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Al_2S_3 , CH_3COONa , BaCl_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NaCN , KNO_3 .

11. Что такое водородный показатель и как его величина соотносится с реакцией среды?

12. Какие рН-индикаторы вы знаете? Приведите их характеристики.

13. Какую роль играют гидролитические процессы в природе?

Глава 10

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

10.1. Дисперсные системы и их классификация

Если одно вещество мелко раздроблено (диспергировано) и равномерно распределено в другом веществе, возникает **дисперсная система**. Раздробленное вещество называется *дисперсной фазой*, а вещество, в котором распределена дисперсная фаза, — *дисперсионной средой*.

Примеры дисперсных систем: пыльный воздух (дисперсионная среда — воздух, дисперсная фаза — мелкие взвешенные земляные частицы), отработавшее масло двигателей (дисперсионная среда — масло, дисперсная фаза — микроскопически мелкие углеродистые частицы). В случае истинных растворов (например, раствор сахара в воде) роль дисперсионной среды играет растворитель; при этом растворенное вещество уже не образует в системе отдельную фазу (истинные растворы — системы однофазные).

Различают несколько классов дисперсных систем:

1. **Грубодисперсные системы.** Размер частиц дисперсной фазы составляет 10^{-3} – 10^{-5} см (10^2 – 10^4 нм). Сюда относятся суспензии и эмульсии.

Суспензии (взвеси) — системы, состоящие из раздробленного твердого вещества и жидкости, в которой более или менее равномерно распределена дисперсная фаза. Пример суспензии — мутная вода.

Эмульсии — системы, состоящие из двух жидкостей, из которых одна диспергирована в другой. Пример эмульсии: животное молоко [жир эмульгирован в гидрозоле белка (казеина)].

2. Коллоидно-дисперсные системы. Термин «коллоид» (клеоподобный), введенный английским химиком Гремом в 1861 г., происходит от греческих слов *kolla* — клей и *eidos* — подобный. Размер частиц колеблется в пределах 10^{-5} – 10^{-7} см (от 100 до 1 нм). Такие частицы уже не оседают при любой продолжительности отстаивания дисперсной системы, проходят через поры бумажного фильтра, не видимы в обычный микроскоп и т. д.

3. Молекулярно-дисперсные системы. Размер частиц имеет порядок 0,1 нм. Вещество в процессе растворения распадается на отдельные молекулы. Сюда относятся истинные растворы низкомолекулярных неэлектролитов (например, водные растворы сахара, спирта, ацетона и т. п.).

4. Ионно-дисперсные системы. Сюда относятся дисперсные системы, в которых растворенное вещество находится в виде отдельных (свободных) гидратированных ионов. Этот случай относится к водным растворам сильных электролитов (NaCl, KNO₃, KCl и т. п.). Растворы же слабых электролитов (например, HCN, CH₃COOH) занимают промежуточное положение между двумя последними классами и являются *молекулярно-ионно-дисперсными системами*.

Подразделение на коллоиды и неколлоиды (кристаллоиды) довольно условно. Например, типичный кристаллоид — хлористый натрий — в бензоле может образовывать коллоидный раствор. С водой тот же хлористый натрий образует истинный раствор: при растворении NaCl распадается на ионы, свободно диффундирующие через полупроницаемую перепонку диализатора.

10.2. Виды коллоидно-дисперсных систем

Коллоидное состояние вещества является одним из самых распространенных в природе. Важнейшие составные части тела животных (белки, кровь, лимфа и т. д.), растений (белки, углеводы, пектиновые вещества и др.) находятся в коллоидном состоянии. Коллоиды почвы играют чрезвычайно большую роль в ее плодородии. Состояние почвенных коллоидов оказывает существенное влияние на процессы механической

обработки почвы (тяговое усилие тракторов). Различные коллоиды играют большую роль во многих других отраслях народного хозяйства (каучук, фото- и кинопромышленность, кожа, клей, пищевая промышленность и т. д.).

В настоящее время наука о коллоидах (*коллоидная химия*) составляет обширный и важный раздел общей химии.

Различают несколько видов коллоидных систем. Так, коллоидные системы с жидкой дисперсионной средой подразделяются на *золи* — жидкоподвижные системы (лат. *solutio* — раствор) или *гели* — студнеобразные системы, обладающие некоторыми свойствами твердых тел (лат. *gelatus* — замерзший). В зависимости от природы дисперсионной среды различают гидрозолы и гидрогели, алкозолы и алкогели (дисперсионная среда — спирт), глицерозолы, бензозолы и т. д.

К дисперсным системам с жидкой дисперсионной средой относят также *пены*. В этих системах диспергированный компонент (газ) образует сравнительно крупные пузырьки, которые разделены между собой тонкими жидкостными прослойками, причем образуется своеобразная ячеисто-пленчатая структура пены. При этом газообразный компонент составляет 99% и более от объема пены. Все прослойки жидкости (жидкие пленки — каркас пены) образуют единую жидкую фазу — дисперсионную среду.

Обычно пена быстро разрушается: жидкостная пленка между пузырьками газа быстро утоньшается, лопается; пузырьки сливаются (процесс коалесценции), пена перестает существовать. Стабилизированная пена может более или менее длительно сохраняться, не претерпевая коалесценции. Согласно П.А. Ребиндеру, лучшими стабилизаторами пен являются вещества, образующие в жидкостных пленках (прослойках между пузырьками газа) коллоидные системы. Сюда в первую очередь относятся водорастворимые белки. Гетерогенность и малая устойчивость пен во времени приближает их к коллоидным системам.

К системам, по своим свойствам близким к коллоидным, относят также грубодисперсные системы, дисперсионной средой в которых является газ, в частности воздух. Это — *аэрозоли* (аэр — воздух). При этом различают *дымы* и *пыли* (дисперсная фаза — твердое тело), а также *туманы* (в газе раздроблена жидкость; она находится здесь в виде микроскопически малых неоседающих капелек).

Примеры аэрозолей: а) *дымы*: обычный дым (частицы твердого углерода в воздухе); дым P_2O_5 , получающийся при сжигании фосфора; б) *туманы*: туман как атмосферное явление (мельчайшие капельки воды в воздухе); туман HCl (мельчайшие капельки соляной кислоты в воздушной среде).

Суспензии, эмульсии и типичные коллоидные растворы являются системами гетерогенными, состоящими по крайней мере из двух фаз. В этом их принципиальное отличие от истинных растворов, которые представляют собой системы однофазные, гомогенные.

Гетерогенность суспензий и эмульсий может быть обнаружена при помощи обычных микроскопов. Однако этого нельзя выполнить в отношении коллоидных растворов, так как частицы дисперсной фазы их имеют ультрамикроскопические размеры.

10.3. Молекулярно-кинетические и оптические свойства дисперсных систем

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем связаны с хаотическим тепловым движением частиц, в частности с *броуновским движением*. Последнее представляет собой беспорядочное перемещение молекул дисперсионной среды и взвешенных в ней частиц дисперсной фазы.

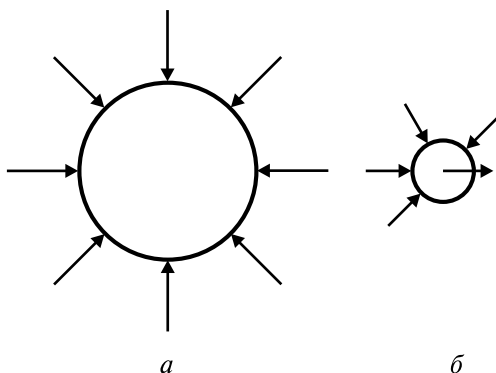


Рис. 10.1. Схема распределения ударов о поверхность частиц дисперсной фазы различных размеров

Согласно теории А. Эйнштейна и М. Смолуховского (1905–1907 гг.), молекулы дисперсионной среды сталкиваются с частицей дисперсной фазы, в результате чего она получает огромное число ударов со всех сторон. В конечном итоге такие удары определяют и направление, и скорость движения частицы. Если частица достаточно крупная, то число этих ударов столь велико, что в соответствии с законами статистики они взаимно компенсируются. Результирующий импульс окажется равным нулю и частица останется неподвижной (рис. 10.1, *а*). Однако в случае малых частиц масса и поверхность их значительно меньше и, следовательно, число ударов молекул о поверхность также гораздо меньше. Это приводит, в свою очередь, к тому, что различия по силе и числу ударов с каждой стороны частицы становятся все более явственными, и вероятность неравномерного распределения импульсов, получаемых с разных сторон, увеличивается (рис. 10.1, *б*). В любой момент времени частица перемещается в направлении результирующего импульса. В следующее мгновение результирующий удар изменит направление и изменится направление движения частицы. Число таких изменений исключительно велико и составляет 10^{11} – 10^{12} раз в секунду.

Интенсивность броуновского движения тем больше, чем меньше сконцентрированы удары молекул дисперсионной среды о поверхность частиц. По мере увеличения размера частиц компенсация усиливается и для частиц крупнее 5 мкм (5 000 нм) броуновское движение прекращается. Диаметр коллоидных частиц гораздо ниже указанного предела, поэтому им присуще броуновское движение.

Для дисперсных систем характерно также явление рассеяния проходящего света. Если размер частиц много больше длины волны света (область видимого света охватывает длины волн от 760 до 400 нм), то свет просто отражается во всех направлениях от поверхности таких частиц, выполняющих роль множества маленьких зеркал. По указанной причине в узком луче света, проникающем в темную комнату через щель в дверях, хорошо видны сверкающие пылинки. Когда же объемы частиц сокращаются до коллоидных размеров, что значительно меньше длины света, то луч света как бы огибает эти частицы (дифракция света). В итоге наблюдается рассеяние света: луч яркого света, проходя через коллоидный раствор перпендикулярно оси зрения, виден на всем протяжении. Особенно четко

светорассеяние заметно при фокусировании света внутри золя на темном фоне, когда образуется светящийся конус (*конус Тиндаля*). Само это явление обычно называют **эффектом Тиндаля** (рис. 10.2). Интенсивное светорассеяние — характерная особенность коллоидных систем. Благодаря эффекту Тиндаля легко удастся отличить коллоидный раствор от истинного, в котором рассеяние света будет минимальным.

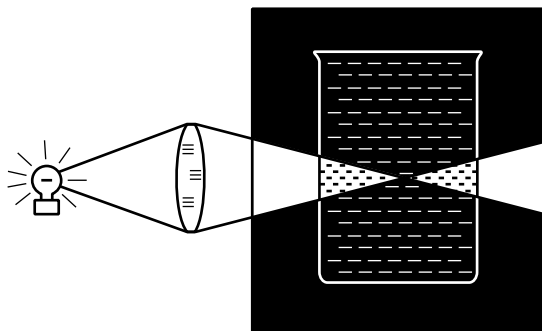


Рис. 10.2. Прохождение луча света через коллоидный раствор

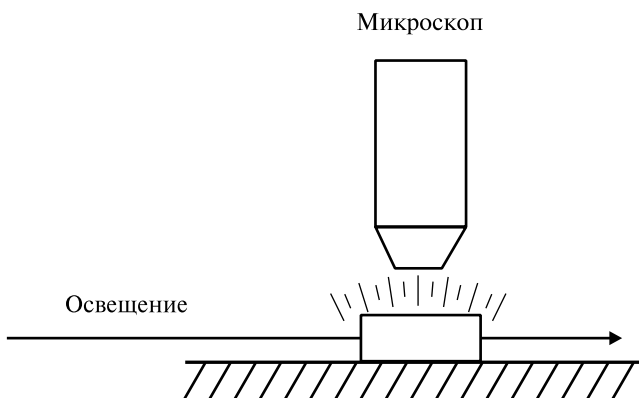


Рис. 10.3. Схема ультрамикроскопа

Явление светорассеяния лежит в основе метода изучения коллоидных растворов при помощи ультрамикроскопа (рис. 10.3). Коллоидный раствор освещается сбоку, и коллоидные частицы рассеивают часть проходящего света. По существу, образуется своего рода конус Тиндаля от каждой частицы. Если наблюдать коллоидный раствор в обычный микроскоп сверху, то на темном фоне частицы видны как блестящие светлые точки, хотя диаметр частиц может быть намного меньше разрешающей силы самого совершенного оптического микроскопа. Подобный метод позволяет уверенно определять концентрацию коллоидных частиц, но не позволяет судить о их форме и истинных геометрических размерах.

10.4. Поверхностные явления на границе раздела фаз

В процессе химических реакций твердые тела и жидкости соприкасаются с фазами иного состава и структуры, например с паром, газом, другой жидкостью или твердым телом по межфазной поверхности. Частицы вещества на этой поверхности в энергетическом отношении отличны от частиц внутри объема.

Для оценки степени различия рассмотрим поверхность раздела «жидкость — пар (газ)». Концентрация молекул в газовой фазе намного меньше концентрации их в жидкости. В объеме жидкости на каждую молекулу действуют силы межмолекулярного взаимодействия, одинаковые во всех направлениях, и их равнодействующая равна нулю. В поверхностном же слое эти силы не компенсируют друг друга, так что равнодействующая несбалансированного взаимодействия направлена внутрь объема (рис. 10.4). Поэтому молекулы или ионы на поверхности всегда стремятся быть втянутыми внутрь объема жидкости. Подобная картина свойственна не только системам «жидкость — газ» или «твердое тело — газ», где молекулы конденсированной фазы (жидкое или твердое вещество) соприкасаются с молекулами газа, но и гетерогенной системе «жидкость — жидкость», в пограничном слое которой взаимодействуют молекулы различной химической структуры.

Неуравновешенность частиц на границе раздела фаз обуславливает их больший запас потенциальной энергии по сравнению с энергией частиц внутри фазы. Этот избыток энергии у частиц поверхностного слоя называют *поверхност-*

ной энергией G^{10} . Обычно ее относят к единице площади поверхности и тогда говорят об *удельной поверхностной энергии G* . Последняя может называться также *поверхностным натяжением* (для контакта жидкости с ее паром) или *пограничным натяжением* (для контакта двух конденсированных фаз).

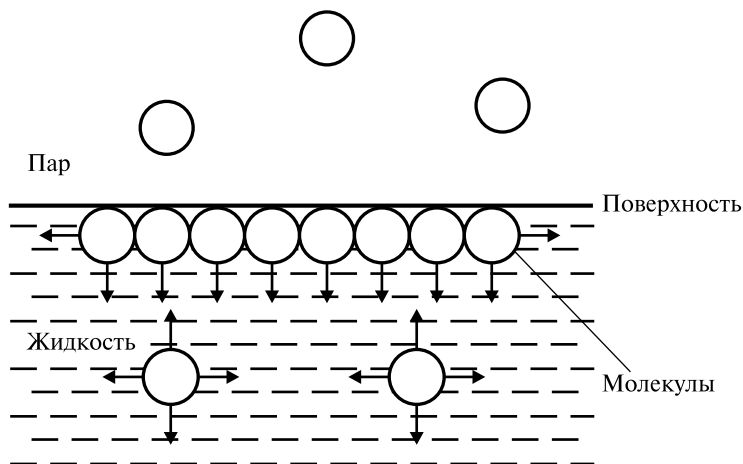


Рис. 10.4. Межмолекулярные силы в объеме жидкости и на ее поверхности

На границе раздела фаз процессы имеют тенденцию самопроизвольно протекать в направлении уменьшения поверхностной энергии; последняя равна произведению ее удельного значения σ на площадь поверхности контакта: $G = \sigma S$. Поверхностная энергия может уменьшаться за счет ее составляющих σ или S . Для жидких тел самопроизвольное уменьшение поверхности возможно при изменении их формы. По этой причине жидкости стремятся занять минимальный объем, предельно сокращая свою поверхность. Например, капли любой жидкости, взвешенные в пространстве (в воздухе или в другой несмешивающейся жидкости), принимают сферическую форму, которая соответствует минимальной поверхности при заданном объеме. Шарообразными будут и капли жидкости в условиях невесомости.

¹⁰ Поверхностная энергия соответствует изменению энергии Гиббса при образовании новой поверхности раздела фаз.

Поверхностное натяжение определяет характер взаимодействия жидкости с твердым телом, в частности обуславливает подъем жидкости в капиллярных трубках. Это явление играет большую роль в почвенных процессах. Доступная растениям влага перемещается главным образом под действием капиллярных сил. Водоподъемная способность почвы, т. е. способность вызывать капиллярный подъем влаги, также обусловлена пористой структурой почвы. Благодаря капиллярности и водоподъемной способности грунтовые воды оказывают значительное влияние на почвообразование и плодородие почв.

Стремление поверхности уменьшить свою энергию предопределяет и тенденцию к снижению удельного ее значения σS как второй составляющей произведения σS . Снижение удельной поверхностной энергии может произойти при *сорбции* (от лат. *sorbeo* — поглощаю). Сорбция есть поглощение вещества одной фазы другой фазой. Если сорбция протекает таким образом, что изменяется концентрация вещества только на границе раздела фаз, то ее называют *адсорбцией*. Примером адсорбции может служить поглощение сухой почвой газов. Если поглощаемое вещество не концентрируется на границе раздела фаз, а распространяется по всему объему поглощающего тела, то такое поглощение называют *абсорбцией*. Растворимость газов в жидкостях — характерный случай абсорбции.

Количество адсорбируемого вещества тем выше, чем больше поверхность твердого тела. Поэтому применяемые на практике адсорбенты обычно обладают высокопористой структурой и развитой поверхностью. У современных адсорбентов удельная поверхность (суммарная поверхность дисперсной фазы в расчете на единицу ее массы) достигает $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Среди наиболее распространенных адсорбентов — активированный уголь и силикагель (искусственно получаемый диоксид кремния). Активированный уголь, как известно, хорошо поглощает многие газы, пары и растворенные вещества. На этом основано применение его в противогазах и для обесцвечивания окрашенных растворов.

Поглотительная способность одного и того же твердого сорбента по отношению к различным веществам не одинакова. Используя это свойство, можно разделять смеси газов, паров, жидкостей или растворенных веществ.

Если раствор, содержащий несколько растворенных веществ, профильтровать через слой адсорбента, то каждое рас-

творенное вещество адсорбируется на определенном участке слоя или в зоне. На рисунке 10.5 приведена серия зон, полученная при пропускании раствора хлорофилла через находящийся в трубке порошок сорбента. Каждой зоне отвечает определенный органический краситель, входящий в состав хлорофилла. Впервые это разделение было проведено **М.С. Цветом** (1903 г.), назвавшем этот метод анализа *хроматографическим* (хроматография — цветопись).

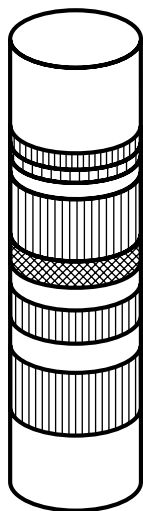


Рис. 10.5. *Хроматограмма хлорофилла*

При хроматографическом анализе адсорбент помещают в цилиндрическую адсорбционную колонку. Разделяемый раствор с определенной скоростью пропускают через колонку. В колонке сначала поглощается наиболее сильно сорбируемый компонент, в последующей зоне — менее сильно сорбируемый компонент и т. д. Затем через колонку пропускают чистый растворитель (или раствор еще более сильно сорбирующегося вещества), и он вымывает с поверхности сорбента сначала компонент, слабо удерживаемый на поверхности, затем удерживаемый сильнее, и, наконец, компонент, удерживаемый наиболее прочно. Анализируя вытекающий раствор, можно определить состав исходного раствора.

В последнее время в качестве сорбента в хроматографии часто используется специальная бумага.

Хроматографическим методом можно разделять не только различные вещества, содержащиеся в растворе, но и смеси газообразных веществ (газовая хроматография).

К описанной группе поверхностных явлений относится и капиллярная конденсация. Она происходит по той причине, что в смачиваемых узких капиллярах упругость пара жидкости над вогнутой поверхностью (мениском) всегда меньше, чем над плоской поверхностью жидкости. При высокой относительной влажности воздуха (более 80%) водяные пары сорбируются почвой и конденсируются. Капиллярная конденсация особенно выражена на стыках между почвенными частицами, где обычно скапливается основная масса сорбированной влаги. Следует иметь в виду, что почва сорбирует не только парообразную воду, но и жидкую, а также различные компоненты из почвенного раствора.

10.5. Строение коллоидных частиц

В 1808 г. Ф.Ф. Рейсс, исследуя электролиз воды, поставил два опыта. В одном из них он использовал U-образную стеклянную трубку, которая была в нижней части перегородена пористой мембраной из кварцевого песка и заполнена водой (рис. 10.6, а). Под действием приложенного напряжения наблюдалось перемещение жидкости в сторону одного из электродов до установления в конечном итоге определенной разности уровней в коленях трубки. Оказалось, что мембрана играет особую роль: стоит ее убрать и перемещение жидкости прекращается. Движение жидкости в пористых телах (через капиллярные системы) под действием электрического поля получило название *электроосмоса*.

В другом опыте Ф.Ф. Рейсс погрузил в глину две стеклянные трубки и заполнил их водой. Под действием приложенной разности потенциалов наблюдалось перемещение частиц глины в сторону одного из электродов (рис. 10.6, б). Перенос частиц дисперсной фазы в электрическом поле называют *электрофорезом*. Электрофорез характерен и для коллоидных систем. Наиболее удобно наблюдать его в случае окрашенных зольей. Например, если в золотисто-красный золь гидроксида железа опустить два электрода, то вблизи положительного электрода постепенно исчезнет красная окраска, а на отрица-

тельном электроде выделится видимое количество гидроксида железа.

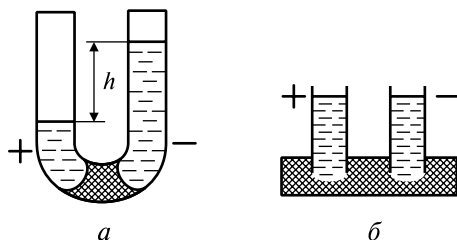


Рис. 10.6. Схематическое изображение опытов Рейсса по электроосмосу (а) и электрофорезу (б)

Электроосмос и электрофорез как *электрокинетические явления* свидетельствуют о том, что на границе раздела фаз жидкости и твердого тела существует электрический заряд, и две части гетерогенной системы, разделенные заряженной поверхностью, перемещаются относительно друг друга. Электроосмос возможен потому, что частицы жидкости, проходя через капилляр, каким-то образом заряжаются. Перемещение частиц дисперсной фазы при электрофорезе, в свою очередь, указывает на их заряд, противоположный по знаку заряду жидкости.

Происхождение, структура и роль зарядов в дисперсных системах объясняются с позиций теории *двойного электрического слоя*. Согласно этой теории, на границе между твердым телом и раствором формируется тонкий поверхностный слой пространственно разделенных электрических зарядов противоположного знака.

Поверхностные заряды чаще всего возникают вследствие адсорбции ионов из раствора. Как было показано выше, важной особенностью межфазной поверхности является ее способность адсорбировать различные вещества. Этот процесс носит избирательный (селективный) характер. В соответствии с правилом Панета—Фаянса твердая поверхность предпочтительно адсорбирует те ионы, которые в состоянии достраивать ее кристаллическую решетку. Обычно такие ионы образуют

с одним из собственных поверхностных ионов труднорастворимые соединения. Адсорбированные ионы обуславливают изменение потенциала на поверхности частицы по сравнению с объемом дисперсионной среды, которое называют *межфазовым потенциалом* ϵ . Сами же ионы называют *потенциалопределяющими*.

Проследим теперь путь тех ионов, что остались в растворе в случае избирательной адсорбции. Так как их электрический заряд противоположен заряду твердой поверхности, их называют *противоионами*. Под влиянием электростатического взаимодействия противоионы приближаются к поверхности, создавая *двойной электрический слой*. Этот слой напоминает электрический конденсатор, одна пластина которого — заряженная поверхность, а другая — заряды в растворе (рис. 10.7).

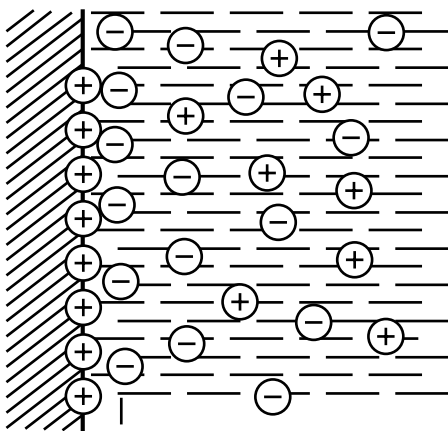


Рис. 10.7. *Двойной электрический слой и изменение в нем потенциалов*

Формирование слоя противоионов обусловлено как электростатическими, так и адсорбционными силами, хотя последние сказываются на очень коротких расстояниях. Первый слой противоионов располагается на некотором расстоянии от поверхности, примерно равном радиусу ионов. За пределами указанного слоя влияние адсорбционных сил ничтожно.

В соответствии с этим часть слоя противоионов, находящаяся в непосредственной близости к межфазной поверхности и имеющая толщину не более диаметра ионов, называется *адсорбционным слоем*. Другая часть противоионов располагается за пределами адсорбционного слоя — в *диффузной зоне* (слое). Скачок потенциала на границе адсорбционного и диффузного слоев по сравнению с объемом раствора называют *электрокинетическим потенциалом* и обозначают символом ζ (дзета). Большую роль ζ -потенциал играет в обеспечении устойчивости дисперсных систем. Ему приписывают знак заряда твердой поверхности.

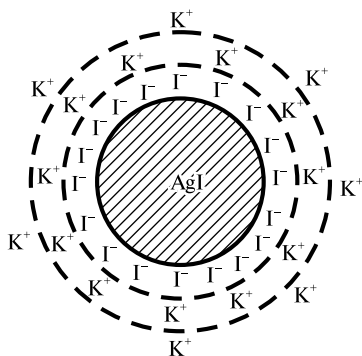
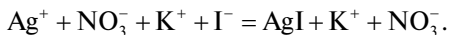


Рис. 10.8. Схема строения золя иодида серебра

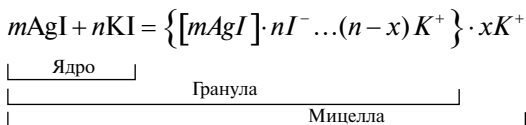
На основе изложенных представлений рассмотрим структуру коллоидных частиц иодида серебра, получаемых взаимодействием разбавленных растворов нитрата серебра с избытком иодида калия:



Образующиеся молекулы труднорастворимого в воде AgI агрегируются в отдельные мельчайшие кристаллики новой фазы — *ядра коллоидных частиц*. Согласно правилу Панета—Фаянса, ядро адсорбирует из раствора ионы йода I^- , приобретая тем самым отрицательный заряд, а ионы калия K^+ остаются в растворе. Так возникает двойной электрический слой, у которого плотная, устойчивая часть состоит из

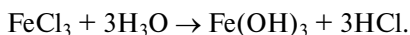
потенциалоопределяющих иодид-ионов и адсорбционного слоя противоионов — ионов калия (рис. 10.8). Вместе с ядром они образуют *гранулу*, заряженную отрицательно. За пределами гранулы находится диффузная зона. Весь комплекс — кристаллик дисперсной фазы AgI с окружающим его двойным электрическим слоем — называют *мицеллой*.

Мицелла как отдельная частица коллоидной системы не имеет строго определенного состава:

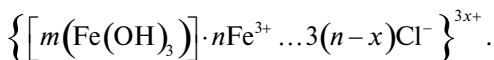


В ее формуле коэффициенты m , n и x могут изменяться в довольно широких пределах в зависимости от концентрации исходных растворов и других факторов. Мицелла электрически нейтральна. Из этого условия определяется число ионов в диффузной зоне.

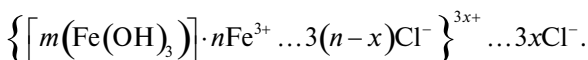
Рассмотрим еще один пример — образование золя гидроксида железа. Коллоидный раствор $\text{Fe}(\text{OH})_3$ получается в результате быстрого гидролиза FeCl_3 при вливании его раствора в кипящую воду:



При этом зарождается большое число частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (m), которые и образуют ядро коллоидной частицы $[m(\text{Fe}(\text{OH})_3)]$. На поверхности этих микроагрегатов сорбируется определенное (n) число ионов Fe^{3+} , удерживающих около себя (из-за наличия положительного заряда) некоторое количество ионов хлора Cl^- :



Ядро вместе с адсорбированными ионами Fe^{3+} и Cl^- составляет гранулу, а вместе с противоионами, нейтрализующими отрицательный заряд последней, образует мицеллу — структурную единицу золя:



Из схемы видно, что мицелла электронейтральна, гранула несет электрический заряд (в данном случае положительный).

Если коллоидный раствор поместить во внешнее электрическое поле, то коллоидные частицы будут перемещаться к тому электроду, заряд которого противоположен по знаку заряду поверхности дисперсной фазы (электрофорез) (рис. 10.9, *а*). И другое электрокинетическое явление — электроосмос — также может быть объяснено с позиций теории двойного электрического слоя. По сути дела, эта теория и была создана для объяснения, в первую очередь, электрокинетических явлений, присущих только дисперсным системам. Направленное перемещение жидкости (электролита) в пористом теле под действием приложенной разности потенциалов показано на рис. 10.9, *б*. Пусть жидкость, содержащая ионы, находится в капилляре. На границе раздела фаз вдоль стенок капилляра формируется двойной электрический слой с толщиной диффузной зоны намного меньшей, чем диаметр капилляра. Примем также, что поверхность капилляра заряжена отрицательно. Если к электродам приложить разность потенциалов, то ионы диффузного слоя, слабо связанные с поверхностью капилляра, станут двигаться к противоположно заряженному электроду. Вследствие молекулярного трения эти ионы, перемещаясь сами, будут увлекать за собой прилегающий к ним слой жидкости.

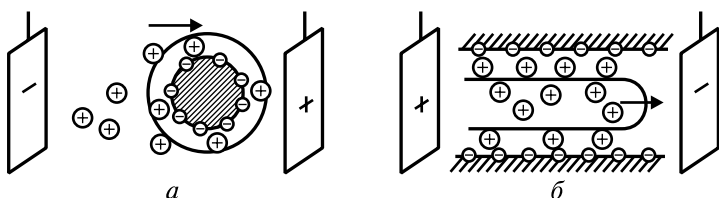


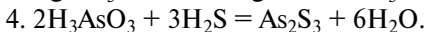
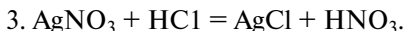
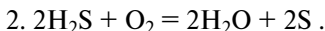
Рис. 10.9. Схема перемещения коллоидной частицы при электрофорезе (*а*) и жидкости — при электроосмосе (*б*)

10.6. Методы получения зольей и гелей

Разработано много разнообразных методов получения коллоидных систем; в большинстве случаев их можно отнести или к процессам конденсации, или к процессам диспергации —

дробления. При конденсационном методе выбирают определенную химическую реакцию и условия ее протекания, при которых коллоидные частицы получаются из молекул ионов или атомов.

Известно много химических реакций, продукты которых выделяются в коллоидной степени дисперсности. Ниже приведены примеры реакций, приводящих к образованию коллоидных систем (формулы веществ, получающихся в виде частиц коллоидной степени дисперсности, помещены в рамку):



Рассмотренные в п. 10.5 реакции также являются примерами конденсационного метода получения золей.

Для осуществления конденсации вещества необходима пересыщенность системы по отношению к этому веществу и наличие в ней условий для возникновения зародышей кристаллов (AgI , $\text{Fe}(\text{OH})_3$) и их роста.

Способ диспергации заключается в дроблении и истирании вещества в жидкой среде с помощью различных приспособлений — дробилок, шаровых мельниц, коллоидных мельниц, мельниц вибропомола. Диспергирование может быть также осуществлено с помощью ультразвука или электрораспыления в дуге постоянного или переменного тока.

Испарение металла под действием дугового электрического разряда используется для получения золей золота, серебра и других благородных металлов. Прибор, с помощью которого можно получить золь, распыляя металлическую, например серебряную проволоку в электрической дуге, показан на рис. 10.10. Сосуд 3 заполнен водой или очень разбавленным раствором NaOH (электролит); в него погружены электроды 2—4, которые присоединяют к источнику постоянного тока напряжением ~ 110 В. Вращая винт 1, сближают серебряные проволоки до соприкосновения и вновь разводят, создавая между ними электрическую дугу. Пары металла, испарившегося в дуговом разряде, конденсируются в микро- или субмикроскопические кристаллы, на поверхности которых сорбируются ионы OH^- , создавая отрицательный потенциал частиц и стабилизируя этим самым коллоидный раствор.

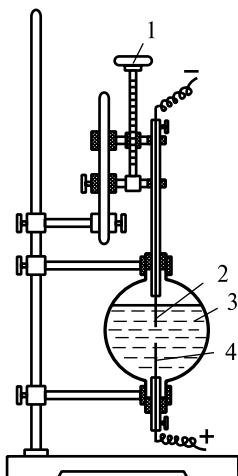


Рис. 10.10. *Прибор для получения гидрозолей благородных металлов по методу электрического распыления*

Важным условием для получения устойчивого золя является присутствие в ничтожно малых, иногда не доступных для анализа количествах веществ, которые, адсорбируясь на поверхности коллоидных ядер, предотвращали бы процессы их агрегации (слипания).

Такое вещество, способствующее повышению устойчивости коллоидного раствора, называется *стабилизатором*.

10.7. Агрегативная устойчивость и коагуляция дисперсных систем

Агрегативная устойчивость дисперсных систем — способность последних сохранять неизменной во времени свою степень дисперсности, что позволяет, в свою очередь, существовать коллоидным растворам длительное время.

Устойчивость дисперсных систем играет важную роль во многих природных и технологических процессах. Например, при получении лакокрасочных покрытий, лекарственных препаратов, аэрозольных средств требуется обеспечить максимальную устойчивость дисперсных систем. В других технологических процессах, связанных с очисткой отработанных вод промышленных предприятий с получением осадков в ходе

разделения фаз, напротив, требуется скорейшее нарушение этой устойчивости.

Как отмечалось в гл. 10.4, на границе раздела фаз самопроизвольно протекают процессы в сторону уменьшения поверхностной энергии. В тех случаях, когда удельная поверхностная энергия σ сохраняется постоянной, процессы протекают в направлении сокращения суммарной поверхности дисперсной фазы S . Это приводит к уменьшению дисперсности, т. е. к укрупнению частиц. Так происходит слияние мелких капель в эмульсиях, в дождевых облаках и туманах, множественное слипание первоначальных частиц коллоидных растворов. Образование более крупных агрегатов частиц в дисперсных системах называют *коагуляцией*. В конечном итоге коагуляция завершается расслоением эмульсий, превращением облаков и туманов в дождь и выпадением в коллоидных растворах осадка (коагулята) из укрупненных агрегатов.

Следовательно, дисперсным системам присуща *агрегативная неустойчивость*, которая проявляется тем сильнее, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. Однако, как известно, многие дисперсные системы, в том числе золи, несмотря на принципиальную неустойчивость, способны сохранять свой дисперсный состав. Это возможно потому, что ряд противоположных факторов — *факторов устойчивости* — препятствует агрегации первичных дисперсных частиц. Наиболее важными из них являются кинетический и электрический.

Кинетический фактор устойчивости связан с броуновским движением частиц дисперсной фазы, затрудняющим оседание их и отделение от дисперсионной среды. Чем меньше диаметр частиц, тем сильнее, при прочих равных условиях (температуре, вязкости среды и т. д.), сказывается влияние броуновского движения и, следовательно, тем кинетически более устойчива дисперсная система. В соответствии с этим коллоидные растворы являются кинетически устойчивыми, а грубодисперсные системы (например, суспензии), напротив, кинетически неустойчивыми.

Электрический фактор устойчивости обусловлен электростатическим отталкиванием одинаково заряженных частиц дисперсной фазы. Отталкивание тем значительнее, чем толще диффузный слой и выше ζ -потенциал.

Если добавлять электролит к коллоидному раствору, диффузный слой начинает сжиматься, ζ -потенциал уменьшается,

а вместе с ним и роль электрического фактора устойчивости снижается и соответственно происходит слипание частиц. При определенной концентрации электролита ζ -потенциал достигает достаточно низкой величины и происходит быстрая коагуляция (рис. 10.11). Дальнейшее повышение концентрации не сказывается на скорости коагуляции.



Рис. 10.11. Влияние концентрации электролита на скорость коагуляции

Наименьшую концентрацию электролита, которая вызывает коагуляцию, называют **порогом коагуляции**. Для различных электролитов и золей порог коагуляции ($C_{эл}$) находится в интервале 10^{-5} — 10^{-1} моль/л золя.

Если процесс коагуляции продолжается, то раствор мутнеет, а укрупнившиеся частицы дисперсной фазы начинают оседаться. Этот процесс называется **седиментацией**.

Существуют **общие закономерности коагуляции**. Так, коагулирующим действием всегда обладает тот ион электролита, электрический заряд которого противоположен заряду коллоидных частиц. Например, коагуляцию положительно заряженного золя $Fe(OH)_3$ могут вызвать анионы. Многозарядные ионы электролитов, обладая повышенной адсорбционной способностью по сравнению с однозарядными, проникают в адсорбционный слой двойного электрического слоя коллоидных частиц в больших количествах. Поэтому порог коагуляции электролитами с одно-, двух- и трехзарядными ионами снижается не пропорционально их заряду, а намного быстрее (в соответствии с **правилом 6-й степени**):

$$C_{\text{эл}}^{\text{I}} : C_{\text{эл}}^{\text{II}} : C_{\text{эл}}^{\text{III}} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6}.$$

Снижению агрегативной устойчивости коллоидных растворов способствуют также нагревание, механическое перемешивание, замораживание, концентрирование и воздействие разного рода излучений: видимого света, ультрафиолетового, рентгеновского, радиоактивного.

При смешении в определенных соотношениях двух золей, частицы которых несут противоположные заряды, например, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (частицы заряжены положительно) и As_2S_3 (частицы заряжены отрицательно), заряды частиц нейтрализуются, происходит взаимная коагуляция.

Нагревание уменьшает адсорбцию ионов коллоидными частицами (уменьшает их заряд), а также разрушает их сольватные оболочки, что в дальнейшем вызывает коагуляцию. При этом данной коагуляции может служить варка яиц.

Явления коагуляции распространены в природе и часто составляют предмет исследований в биологии, технике и промышленности.

Выпадение масс осадков из речной воды в месте впадения реки в море есть следствие коагуляционных процессов, протекающих под действием электролитов морской воды.

Совершенно аналогичный процесс применяется в технике водоочистки: к очищаемой воде добавляют соли алюминия и немного щелочи — коагулирующий осадок гидроокиси увлекает за собой частицы примесей и вода «осветляется» (см. гл. 7).

Осадки после коагуляции могут иметь различный вид и характер. Гидрофильные коллоиды дают желеобразные осадки — гели. Так, например, золь кремниевой кислоты дает гель, содержащий большое количество захваченной воды. Высушивая этот гель, можно получить эффективный адсорбент влаги — *силикагель*.

10.8. Лиофильные и лиофобные коллоиды

Образующиеся при коагуляции коллоидов осадки могут иметь различное строение. Одни коллоиды образуют студенистые осадки, удерживающие большое количество растворителя, другие осаждаются в виде порошков или хлопьев, почти

не захватывая растворитель. На этом основании коллоидные системы подразделяются на *лиофобные* и *лиофильные*. Указанное подразделение носит в определенной степени условный характер.

Типично *лиофобные* коллоиды (греч. *lyo* — растворяю; *phobos* — страх, нелюбовь; лиофобный — не любящий, чуждающийся растворителя) — вещества, характеризующиеся слабо выраженным взаимодействием с граничащей с ними дисперсионной средой; связывают растворитель лишь в малой степени (только за счет адсорбционного взаимодействия — явление лиосорбции). Если дисперсионная среда вода, то коллоиды называют *гидрофобными*. К их числу относятся многие металлы в коллоидно-дисперсном состоянии (Au, Ag, Cu, Pt и т. д.), а также S, As₂S₃, AgCl, BaSO₄ и другие вещества, истинно нерастворимые в воде.

Лиофильные коллоиды (греч. *phileo* — люблю; лиофильный — любящий растворитель) — вещества, интенсивно взаимодействующие с тем или иным растворителем: сначала в нем набухают, а затем во многих случаях растворяются. Если растворителем является вода, то говорят о гидрофильных коллоидах. Типичным примером последних являются разнообразные мыла. Белки, крахмал, декстрин на практике в большинстве случаев также относят к числу гидрофильных коллоидов (биоколлоиды).

Различие между лиофильными и лиофобными коллоидами проявляется во многих отношениях:

1. Золи лиофильных коллоидов обладают значительно большей вязкостью, чем чистый растворитель, тогда как вязкость зольей лиофобных коллоидов почти не отличается от вязкости чистого растворителя.

2. Коагуляция лиофильных коллоидов, как правило, представляет собой обратимый процесс. Осадок лиофильного коллоида снова переходит в золь после устранения причины, вызвавшей коагуляцию. Напротив, осадок лиофобного коллоида обычно не растворяется при обработке его новым количеством растворителя.

3. Золи лиофильных коллоидов значительно устойчивее, чем золи лиофобных. В то время как последние коагулируют уже в присутствии малых количеств электролита, для коагуляции лиофильных коллоидов требуется прибавление значительных количеств электролитов.

Большая устойчивость зольей лиофильных коллоидов обусловлена их способностью к сольватации. Влияние сольватации на стойкость лиофобных коллоидов сравнительно невелико и проявляется главным образом в сольватации их противоионов. У лиофильных же коллоидов сольватирована вся частица, что, вероятно, вызвано не просто электростатическим притяжением молекул дисперсионной среды, а более глубоким взаимодействием между ними и дисперсионной фазой так же, как и в молекулярных растворах. Таким образом, частицы лиофильного коллоида окружены плотной сольватной оболочкой, препятствующей им соединяться друг с другом. Чтобы вызвать коагуляцию, нужно разрушить эти сольватные оболочки, что достигается прибавлением большого количества электролита. Ионы последнего сами сольватируются, отнимая молекулы растворителя от частиц коллоида, и тем самым вызывают его коагуляцию.

Любопытно, что легко коагулирующие золи лиофобных коллоидов можно сделать очень стойкими к электролитам, прибавив небольшое количество какого-нибудь лиофильного коллоида, например желатина, гуммиарабика и т. п. Такое же «защитное» действие оказывают лиофильные коллоиды и на суспензии, частицы которых в присутствии лиофильного коллоида осаждаются чрезвычайно медленно.

Механизм коллоидной защиты состоит, по-видимому, в том, что лиофильный коллоид обволакивает частицы лиофобного коллоида, препятствуя проникновению к ним ионов и образованию крупных агрегатов.

10.9. Образование студней

Золи многих лиофильных коллоидов способны при известных условиях коагулировать таким образом, что весь золь целиком превращается в довольно плотную массу, носящую название **студня**. Общеизвестным примером может служить желатин, 2–3%-ный раствор которого в теплой воде при стоянии превращается через некоторое время в довольно плотный студень. При нагревании студень снова переходит в золь. К студням относятся, прежде всего, растворы высокомолекулярных веществ в низкомолекулярных жидкостях.

Установлено, что все способные застудневать золи содержат дисперсную фазу в виде вытянутых частиц (нити, палочки

или ленточки). Эти частицы сцепляются между собой за счет межмолекулярных сил и образуют внутри золь рыхлые пространственные сетки, имеющие характер жесткого внутреннего каркаса.

Указанный каркас охватывает собой весь объем дисперсной системы, которая теряет при этом свою легкоподвижность: золь переходит в гель (студень). Такие студни легко образуются белками (например, студень желатина), крахмалом (крахмальный клейстер); сюда же относятся простокваша, мясной студень и т. д. Следует подчеркнуть, что студни совмещают в себе свойства твердых и жидких тел. Как твердые тела они проявляют ряд механических свойств (твердость, упругость и др.). В то же время по своей электропроводности студни практически не отличаются от жидких электролитов. Химические реакции и процессы кристаллизации в студнях протекают в условиях, резко отличных от твердых сред и весьма близких к жидким. В связи с этим студни обозначаются как квазитвердые тела. На застудневание очень сильно влияет температура. Например, совершенно твердый при комнатной температуре 10%-ный студень желатина при нагревании до 40–50 °С быстро разжижается, переходя в золь.

С течением времени студни могут подвергаться глубоким изменениям, сокращаясь в объеме и выделяя из себя жидкость. Это *синерезис*, он наблюдается при многих процессах обыденной жизни («отсекание» простокваши сывороткой, а также образование кровяного сгустка).

Замечательной особенностью эластичных студней является их способность к *набуханию*, т. е. осмотическому всасыванию жидкости в массу сухого коллоида (например, при погружении пластинки столярного клея в воду). Количество поглощаемой при этом жидкости может в 5–7 раз и более превосходить вес взятого коллоида. Объем тела при набухании сильно увеличивается (в 10–15 раз и более). При набухании развиваются большие давления — порядка сотен атмосфер. Явление набухания общеизвестно: набухание древесины, гороха, зерна в воде, каучука в бензоле и т. д.). Любопытно, что набухание бывает ограниченное и неограниченное. В первом случае процесс приостанавливается на достижении им некоторого максимума. Во втором случае набухание постепенно переходит в растворение твердой фазы. Так, например, желатин в холодной воде набухает ограниченно, а при нагревании —

неограниченно. Вулканизированный каучук (резина) набухает в бензине ограниченно, а сырой каучук — неограниченно (получается резиновый клей) и т. д.

Заслуживает внимание явление *тиксотропии*. Это изотермический процесс перехода геля в золь при механическом на него воздействии и обратный переход золя в гель при спокойном состоянии. Явление тиксотропии связано с механическим разрушением внутреннего молекулярного каркаса студней и с восстановлением его при прекращении воздействия. Оно присуще желатину, агар-агару, гидроксиду железа и другим веществам, причем может быть повторено последовательно много раз. Это явление играет важную роль в процессах схватывания и твердения вяжущих веществ (цементов и других), а также в ослаблении илистого грунта при вибрирующей нагрузке (забивка свай). Тиксотропия консистентных смазок иногда наблюдается при запуске двигателя зимой.

10.10. Очистка коллоидных растворов

Полученные тем или иным методом коллоидные растворы в большей или меньшей степени содержат посторонние вещества, которые своим присутствием мешают изучению свойств золь и их последующему применению. Очистка коллоидных растворов основана на применении полупроницаемых перегородок, через которые свободно проходят ионы и молекулы низкомолекулярных веществ, но не проходят коллоидные частицы, имеющие во много раз больший размер. Процесс очистки золь от примесей называется (*диализом*). У представленного на рис. 10.13 диализатора в качестве полупроницаемых перегородок можно применять бычий пузырь, коллодий (нитроклетчатка, растворимая в спирто-эфирной смеси) и пр.

Коллоидный раствор наливают в верхний резервуар диализатора, через который протекает дистиллированная вода.

Ионы электролитов диффундируют через полупроницаемую диафрагму и удаляются с током воды. Отмывку ведут до тех пор, пока качественной пробой не будет доказано отсутствие отмываемого электролита во внешней жидкости. Следовательно, в резервуаре остался только очищенный коллоидный раствор.

Процесс диализа при проведении его указанным образом длителен. В связи с этим применяют более совершенные ме-

тоды, в частности, электродиализ. Он применяется тогда, когда примесями, подлежащими удалению, являются электролиты. Установка схематически представлена на рис. 10.14.

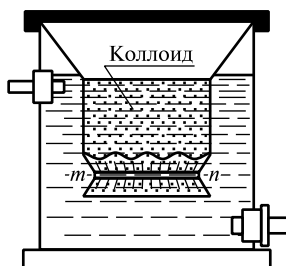


Рис. 10.12. Простейший диализатор:
m-p — полупроницаемая диафрагма

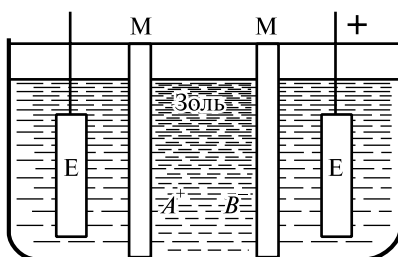


Рис. 10.13. Схема установки по электродиализу:
E, E — электроды; A^+ , B^- — загрязняющие ионы;
M — пористые диафрагмы

Под влиянием разности потенциалов, налагаемых на электроды, ионы A^+ и B^- примесного электролита интенсивно диффундируют через диафрагмы, и коллоидный раствор очищается гораздо быстрее, чем при других способах (при очистке коллоидов электродиализом процесс заканчивается в течение нескольких часов; диализ обычный требует многих суток).

Метод электродиализа нашел большое применение в промышленности и в лабораторной практике. Им пользуются для очистки пищевого желатина, клея, веществ, применяемых для дубления кожи, и т. д. Электродиализ используется также для эффективного обессоливания воды (см. главу 7).

Ультрафильтрация — метод отделения дисперсной фазы от дисперсионной среды, при которой полупроницаемая мембрана выполняет роль фильтра, задерживающего коллоидные частицы. При этом для ускорения ультрафильтрации либо создают разрежение под фильтром, либо производят давление на фильтрующий раствор.

10.11. Природные и искусственные дисперсные системы

Значение зольей исключительно велико, так как они более распространены, чем истинные растворы. Протоплазма живых клеток, кровь, соки растений — все это сложные золи.

Довольно часто приходится наблюдать туманы, т. е. воздух около поверхности Земли, в котором во взвешенном состоянии находится большое количество мельчайших капель воды. На большой высоте из этих капель формируются облака. Таким образом, принципиального различия между туманом и облаком нет.

Интересно использование твердого диоксида углерода CO_2 для устранения облачности над аэродромами. Как правило, облака состоят из мельчайших капелек переохлажденной воды. Нарушение их метастабильного состояния с выпадением дождя или снега (в зависимости от погоды) хорошо достигается рассеиванием над облаками измельченного до определенных размеров твердого CO_2 . Каждая его крупинка, имеющая температуру около -80°C при падении сквозь облако вызывает кристаллизацию соседних капелек, создавая тем самым огромное число зародышевых снежинок. Так как давление водяного пара над ними ниже, чем над переохлажденной водой, эти снежинки растут за счет капелек и затем оседают вниз. Устранение облачности осуществляется примерно за полчаса, причем для осаднения одного кубического километра облака (содержащего до 1000 т воды) требуется лишь около 200 г сухого льда. В принципе, тем же приемом можно пользоваться для искусственного дождевания посевов и даже для ведения «погодной войны», которую вела Америка против Вьетнама в 60–70 гг. прошлого века.

В период засухи актуальной становится проблема искусственного дождя. Для этого в облако вводят мелкодиспергированный иодид серебра. При высокой температуре он испаряется и вместе с выхлопными газами самолета выбрасывается в облако. Благодаря тому, что структура кристаллов AgI аналогична структуре кристаллов льда, на них происходит конденсация паров воды с последующей трансформацией в кристаллы льда. Когда центры конденсации достигают сравнительно больших размеров, они осаждаются в виде крупинки снега или капли дождя.

Однако нередко приходится искусственно создавать туманы, диспергируя ту или иную жидкость. Для борьбы с вредителями и болезнями растений, а также с сорняками применяют разнообразные химические вещества — пестициды (ядохимикаты). При этом жидкий ядохимикат тонко диспергируют с получением туманообразного облака, которое направляется на обрабатываемые растения. Существуют механические и термические методы диспергирования жидких ядохимикатов. При термическом методе ядохимикат переводится нагреванием в парообразное состояние, после чего пары смешиваются с более холодным атмосферным воздухом. В результате этого пары охлаждаются и конденсируются в объеме с образованием мельчайших капель тумана.

Широко известны в быту аэрозольные баллоны для диспергирования жидкости до состояния тумана. Принцип их действия заключается в следующем. Баллон наполнен жидкостью. Эта жидкость смешана с пропеллентом (чаще всего, фреоном), наличие которого создает в баллоне давление выше атмосферного. Под действием давления жидкость выбрасывается в атмосферу через клапан-распылитель с образованием аэрозоля. При этом в качестве жидкого наполнителя могут применяться химиотерапевтические препараты (для лечения органов дыхания), пигменты (для окрашивания металлических и деревянных изделий) и прочие вещества.

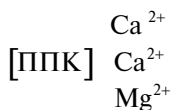
Почва — национальное богатство нашей страны представляет собой полидисперсную систему. Ее твердая фаза включает частицы различного диаметра: от нескольких миллиметров до 10^{-4} мм и меньше, соответствующих диаметру коллоидных частиц. Тонкодисперсные фракции, формируя агрономически ценную структуру почвы, существенно влияют на ее плодородие, т. е. способность удовлетворять потребности растений

в элементах питания, воде, а также потребность корневых систем в воздухе и тепле. В зависимости от химической природы почвенные коллоиды могут быть минеральными или органическими. Минеральные коллоиды состоят из алюмосиликатов ($n\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$) и различных форм диоксида кремния. К группе минеральных коллоидов относятся также тонкодиспергированные гидроксиды железа и алюминия $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, карбонат кальция CaCO_3 и другие вещества. Органические коллоиды представлены в почве в основном гумусовыми кислотами и их солями — высокомолекулярными соединениями сложной структуры.

Почвенные коллоиды имеют структуру, характерную для всех коллоидов. Заряжены они чаще всего отрицательно. Содержат в потенциалопределяющем слое анионы, а в диффузном — катионы, обычно Ca^{2+} и Mg^{2+} , реже Na^+ , K^+ , H^+ , NH_4^+ , Al^{3+} .

Важнейшее свойство почвы заключается в ее способности задерживать различные компоненты из почвенного раствора. Пути закрепления и поглощения веществ в твердой фазе почвы многообразны, однако самый существенный из них — сорбция. Основным сорбентом в почве является ее тонкодисперсная часть — коллоиды. Все коллоиды почвы (минеральные, органические, органоминеральные) составляют коллоидный комплекс, который, как известно, называют *почвенным поглощающим комплексом* (ППК). Он позволяет почве удерживать растворимые соли в форме, доступной для корневого питания растений. Адсорбируемые им ионы из почвенного электролита заменяются на эквивалентное количество собственных ионов того же знака.

В обменной адсорбции участвуют ионы диффузного слоя коллоидной мицеллы. Для черноземов и дерновых почв, как указывалось выше, это ионы кальция и магния. Подобный почвенный поглощающий комплекс принято изображать следующим образом:



Электрокинетические явления находят практическое применение. Так, с помощью электрофореза осуществляют формирование различных изделий из тонких взвесей с последующим

их спеканием. Этот метод широко применяют для разделения, выделения и исследования биокolloидов, особенно белков. Электрофорез на бумаге состоит в том, что нанесенное на полосу бумаги пятно исследуемой смеси белков разделяется на компоненты по величине их заряда, а значит, и по скорости движения в поле постоянного электрического тока. Таким методом изучают качественный и количественный состав белков крови и других биологических жидкостей.

Электрофорез используется для осаждения мельчайших частиц на поверхности металлов для создания изолирующих или антикоррозионных слоев. Так наносятся изолирующие слои на тончайшие провода для радиоэлектронной аппаратуры и на кузова автомашин с целью предохранения их от коррозии.

При производстве фарфора (который используется и в качестве изоляторов) с помощью электрофореза освобождают глину от примесей оксидов железа. Метод основан на том, что частицы взболтанной в воде глины заряжаются отрицательно, тогда как частицы оксида железа — положительно. При пропускании электрического тока сквозь взвесь у анода собирается глина очень высокой чистоты (см. рис. 10.9).

В электрическом поле высокого напряжения частицы аэрозолей подвергаются электрофорезу, причем, достигнув электродов, они теряют свой заряд и осаждаются. Электрофорез аэрозолей находит ряд важнейших практических применений для очистки газов от взвешенных в них твердых и жидких частиц. В одних случаях такая очистка бывает необходима для осуществления производственных процессов (например, очистка сернистого газа от пыли при получении серной кислоты контактным способом), в других — при ее помощи улавливают различные уносимые отходящими газами в виде пыли ценные продукты или опасные для человека химические вещества, например золу ТЭС.

На рисунке 10.14 показана схема такого «электрофильтра», приспособленного для обеспыливания (золоудаления) отходящих газов. Его основной рабочей частью является металлический цилиндр, внутри по его оси проходят изолированные от стенок и натягиваемые грузами проволоки. Последние сообщаются с отрицательным полюсом источника постоянного тока, причем между проволоками и заземленными стенками цилиндра создается разность потенциалов порядка 100 тыс. вольт. При этих условиях с проволок все время срывается

поток электронов, сообщаящих взвешенным в газе пылинкам отрицательный заряд. Зарядившиеся частицы быстро движутся к стенкам цилиндра и отдают им свой заряд, после чего падают в нижнюю камеру аппарата, откуда пыль затем периодически выгружается.

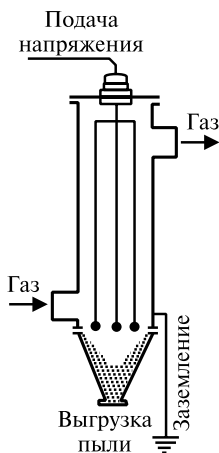


Рис. 10.14. Схема электрофильтра

Во многих случаях ставится задача резко повысить водоотталкивающую способность той или иной поверхности. Например, поверхность стекла гидрофильна, но при взаимодействии со всегда покрывающей ее влагой подходящего кремнийорганического соединения [например, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ ($t_{\text{пл}} = -76^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 70^\circ\text{C}$)] происходит гидролиз последнего, следствием чего является образование на поверхности прочной гидрофобной пленки. Подобная *гидрофобизация* находит широкое использование для придания «водоотталкивающих» свойств многим материалам (ветровому стеклу автомобилей, бетону, тканям палаток и плащ-накидок для военнослужащих, бумаги и др.).

Посредством электроосмоса удаляют влагу из капиллярно-пористых систем и понижают уровень грунтовых вод при возведении гидротехнических сооружений (в т. ч. и военных объектов). С его помощью может быть значительно ускорен процесс дубления кож.

Коллоидные растворы находят широкое применение и при создании многих видов вооружений, в частности боеприпасов. Так, широко известное зажигательное вещество *напалм* является искусственно получаемым гелем со структурой от вязкой жидкости до почти твердого студня. В наиболее простом варианте *напалм* представляет собой бензин, отвержденный примесью 4–10% алюминиевых солей высокомолекулярных органических кислот (пальмитиновой и др.). При горении напалма развивается температура около 900 °С. Благодаря введению различных добавок можно в существенной степени варьировать свойства напалма, например обеспечивать ему способность к самовоспламенению при контакте с воздухом, водой или даже с кожей, особенно покрытой потом.

При создании боеприпасов объемного взрыва также используются коллоидно-дисперсные системы, для чего исходное взрывчатое вещество предварительно переводится в состояние аэрозоля. Частицы последнего проникают в глубь земли, заполняя пещеры, трещины, окопы и т. п., после чего производится подрыв образующейся взрывчатой смеси. Мощность таких боеприпасов значительно превышает обычные.

Вопросы для самоконтроля

1. По какому принципу классифицируют дисперсные системы на аэрозоли, пены, эмульсии, суспензии и т. п.?

2. Коллоидное состояние и коллоидный раствор вещества — что общего в этих понятиях и в чем различие?

3. Все ли вещества можно получить в виде золь? Какую роль при этом играет дисперсионная среда?

4. Известно, что активированный уголь энергично поглощает различные газы и что падающие капли дождя имеют сферическую форму. И то и другое явление обусловлено особым состоянием частиц вещества на границе раздела фаз. В чем суть этого состояния? Каковы его причины и последствия?

5. Шарик золота диаметром 1 мм равномерно диспергируют до образования сферических коллоидных частиц диаметром 10^{-6} мм. Рассчитайте суммарную поверхность золота в полученной дисперсии. *Ответ:* $3,14 \cdot 10^6 \text{ мм}^2 = 3,14 \text{ м}^2$.

6. Каков механизм возникновения электрокинетического потенциала? Какая взаимосвязь существует между составом дисперсионной среды, структурой двойного электрического слоя и величиной ζ -потенциала коллоидных частиц?

7. Перечислите основные факторы устойчивости дисперсных систем. Чем обусловлена высокая коагулирующая способность солей железа и алюминия? Объясните, почему соли этих металлов, а не, скажем, натрия и калия обычно используются при водоподготовке и очистке сточных вод.

8. Во сколько раз минимальная концентрация $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, способная вызвать коагуляцию коллоидного раствора, больше минимальной концентрации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$?

Ответ: в 5 раз.

9. Осаждение минеральных и органических компонентов из речной воды при впадении реки в море — характерный природный процесс. С ним связано формирование в далекую историческую эпоху плодородных дельт Тигра, Евфрата, Нила и других великих рек, где зародились первые очаги человеческой цивилизации. Чем обусловлено явление массового осаждения частиц в таких случаях?

10. Приведите примеры применения коллоидных растворов в военных технологиях. Как можно получить водоотталкивающую ткань? Известно ли вам о боевом применении коллоидов?

Глава 11

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ. ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

11.1. Понятие об окислительно-восстановительных реакциях и их классификация

Среди большого разнообразия химических реакций можно наметить две категории, которые условно обозначим как реакции первого и второго рода.

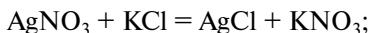
Химические реакции *первого рода* характеризуются такими отличительными признаками:

1. Химически взаимодействующие частицы (молекулы, атомы или ионы) в ходе реакции не проявляют электронную активность (в процессе реакции ни одна из частиц не теряет, не приобретает электроны за счет других частиц и не оттягивает их на себя).

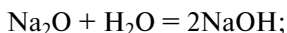
2. Степень окисления элементов, участвующих в реакции, в ходе этой реакции не изменяется.

К этой категории в основном относятся следующие типы химических реакций:

а) реакции обмена. Например,



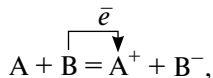
б) реакции соединения при условии, что ни одно из этих веществ не является простым:



в) реакции разложения при том же условии:



Ко **второму роду** химических реакций относятся окислительно-восстановительные реакции. Они сопровождаются изменением степени окисления элементов, входящих в состав реагирующих веществ. Их часто называют также редокс-реакциями (от сокращенных латинских слов «*red*» и «*ox*», обозначающих соответственно восстановление и окисление). Изменение степени (ее иногда называют окислительным числом) окисления обусловлено перемещением электронов от одних частиц к другим. В окислительно-восстановительных реакциях обязательно участвуют доноры и акцепторы электронов, ибо отдача электрона всегда связана с последующим присоединением его. В наиболее простой форме подобные реакции можно изобразить так:

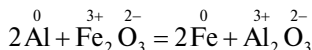


где А и В — атомы, ионы или молекулы различной по сложности структуры.

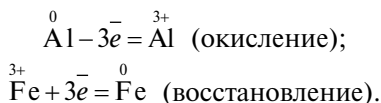
Как видно из приведенной схемы, частица А отдала электрон и повысила свою степень окисления. Такой процесс называется **окислением**. Частица В, напротив, присоединила электрон и тем самым понизила степень окисления. Присоединение электронов, сопровождающееся понижением степени окисления элемента, называют **восстановлением**. Таким образом, в рассматриваемой реакции частица А окисляется, а частица В восстанавливается.

Вещества, присоединяющие электроны, называют **окислителями**, а вещества, теряющие их, — **восстановителями**. Возвращаясь к нашему примеру, можно сказать, что частица А — восстановитель, а частица В — окислитель.

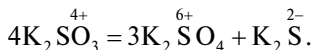
Наиболее широко распространены реакции **межмолекулярного окисления — восстановления**. В них реагируют два вещества, одно из которых служит окислителем, а другое — восстановителем. В ходе взаимодействия металлического алюминия с оксидом железа (III)



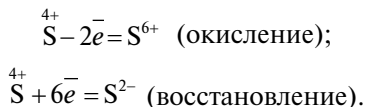
алюминий является восстановителем, ибо его атомы отдают по 3 электрона атомам железа, входящим в состав окислителя:



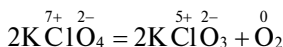
Химическое превращение сульфитов щелочных металлов при их нагревании служит примером реакции *самоокисления — самовосстановления* (или *диспропорционирования*), в которой одновременно образуются соединения, содержащие атомы одного и того же элемента — серы в более окисленном и в более восстановленном состояниях:



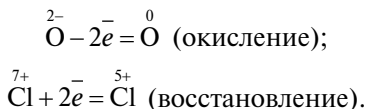
При этом исходное вещество — сульфит калия выступает в роли и окислителя (сера восстанавливается до степени окисления -2) и восстановителя (сера окисляется до степени окисления $+6$):



Для термического разложения сложных веществ характерны реакции **внутримолекулярного окисления — восстановления**. В них наблюдается изменение степеней окисления разных атомов в одной и той же молекуле. Например, в реакции



восстанавливается хлор, понижающий степень окисления от $+7$ до $+5$, а окисляется кислород, повышающий степень окисления от -2 до 0 :



Оба элемента входят в состав одного и того же исходного вещества — перхлората калия.

Окислительно-восстановительные процессы играют важную роль в природе и технике. На них основаны дыхание, пищеварение, гниение, без которых невозможно существование

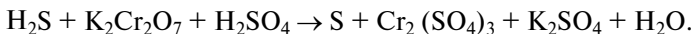
биологических систем любого уровня. Все промышленные способы получения черных и цветных металлов из руд также базируются на окислительно-восстановительных реакциях. Миллиарды тонн твердого, жидкого и газообразного топлива, сжигаемого ежегодно в топках котлов тепловых электростанций, в цилиндрах автомобилей, в турбинах самолетов, в двигателях космических аппаратов — свидетельство поистине громадных масштабов проявления процессов окисления—восстановления в окружающем нас мире.

11.2. Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций

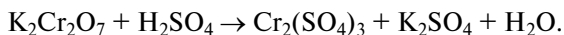
Для составления уравнений окислительно-восстановительных реакций следует знать свойства реагирующих веществ, с тем чтобы можно было прогнозировать состав конечных продуктов. Однако окончательно вопрос об этих продуктах решается только после постановки соответствующего эксперимента.

Применяют два метода составления уравнений редокс-реакции: *электронного баланса* и *ионно-электронный*. Оба они базируются на эквивалентном обмене электронов между восстановителями и окислителями. Иначе говоря, общее число электронов, отдаваемых восстановителем, должно быть равно общему числу электронов, присоединяемых к окислителю.

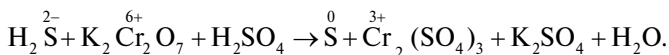
Рассмотрим порядок составления уравнения обоими методами на примере реакции окисления сероводорода дихроматом калия в кислой среде. Она сопровождается изменением цвета раствора из оранжевого в зеленый, характерный для соединений хрома (III). Кроме того, раствор сильно мутнеет вследствие появления в нем тонкодисперсной серы:



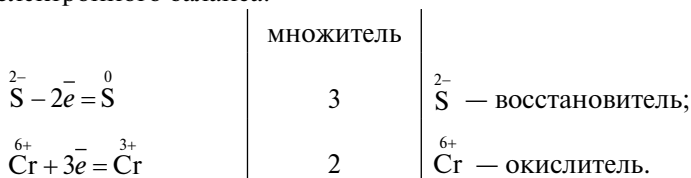
В ходе этого процесса из дихромата калия высвобождаются все атомы кислорода, которые затем связываются с ионами водорода серной кислоты, образуя воду. Вводимая кислота служит источником не только ионов H^+ , но и анионов SO_4^{2-} , связывающих катионы и калия, и хрома в сульфаты:



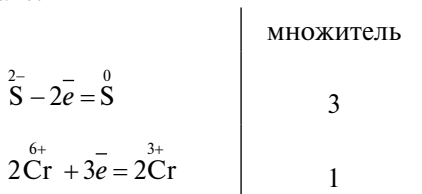
Метод электронного баланса. Вначале запишем исходные и конечные вещества с указанием степеней окисления тех элементов, которые меняют их в ходе реакции:



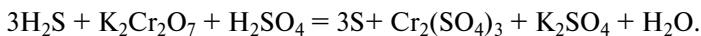
В приведенной реакции сера и хром изменяют степень окисления. Выявим окислитель и восстановитель, отметим направление перемещения электронов и составим уравнения электронного баланса:



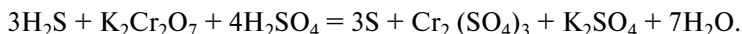
Переход $\overset{2-}{\text{S}} \rightarrow \overset{0}{\text{S}}$ связан с потерей двух, а переход $\overset{6+}{\text{Cr}} \rightarrow \overset{3+}{\text{Cr}}$ с присоединением трех электронов. В соответствии с правилом эквивалентности электронного обмена находим наименьшее общее кратное для чисел перемещающихся электронов (6), а затем — основные коэффициенты, или множители (3 и 2). Итак, на 3 атома серы следует брать 2 атома хрома. Однако надо иметь в виду, что в результате реакции образуется $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащий два атома хрома. Поэтому ранее приведенные уравнения электронного баланса необходимо записать иначе:



Подставим в схему реакции основные коэффициенты:



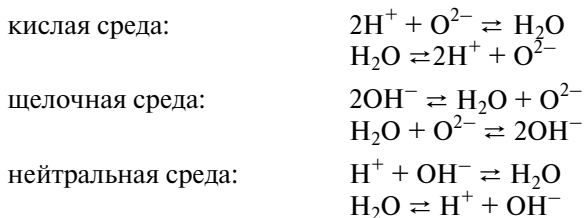
Остальные коэффициенты определим из баланса других элементов, включая калий, группы SO_4^{2-} и, наконец, атомы водорода и кислорода:



Ионно-электронный метод (метод полуреакций). В отличие от метода электронного баланса в методе полуреакций: *во-первых*, рассматриваются не отдельные системы и их степени окисления, а реально существующие ионы и их заряды; *во-вторых*, для уравнивания числа атомов в левой и правой частях уравнений полуреакций используются вода и продукты ее диссоциации с учетом характера среды; *в-третьих*, ионные уравнения окисления и восстановления рассматриваются как самостоятельные процессы, отражающие половину полного уравнения, и для улучшения полного уравнения они суммируются.

При составлении ионно-электронной полуреакции для уравнивания числа атомов кислорода и водорода, входящих в состав окисляемых и восстанавливаемых атомов, ионов и молекул, вводят в зависимости от среды: молекулы воды и ионы водорода, если среда кислая; молекулы воды и ионы гидроксид-иона, если среда щелочная.

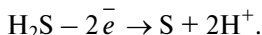
Если исходные вещества содержат больше кислорода, чем продукты реакции, то освобождающийся кислород в виде радикала O^{2-} связывается до кислых растворов ионами водорода в молекулу воды, а в щелочных растворах — в гидроксид-ионы или молекулу воды. Если же исходные вещества содержат меньше атомов кислорода, чем продукты реакции, то недостаток кислорода восполняется в кислых и нейтральных растворах за счет молекул H_2O , а в щелочных — за счет гидроксид-ионов (*правило стяжения ионов*):



Составим ионно-электронные уравнения для той же реакции.

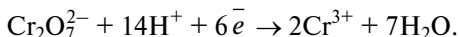
Записываем сильные электролиты в виде ионов, а слабые электролиты, малорастворимые и газообразные вещества — в виде молекул.

В уравнениях полуреакции окисления сероводород переходит в элементарную серу, при этом высвобождаются два иона водорода:

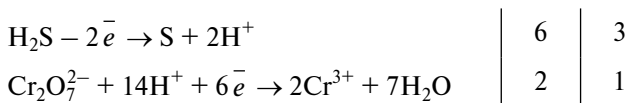


В уравнении полуреакции восстановления дихромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливается до катиона Cr^{3+} .

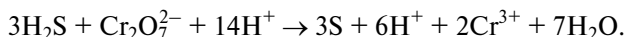
Поскольку дихромат-ион содержит избыток кислорода по сравнению с продуктом восстановления Cr^{3+} , то в соответствии с правилами стяжения избыточный кислород связывается в кислой среде ионами водорода в молекулу воды. В исходном ионе $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ содержится 7 атомов кислорода в виде радикала O^{2-} , следовательно, образуется 7 молекул воды, для чего потребуется 14 ионов H^+ :



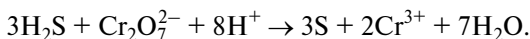
Поскольку отношение чисел электронов, принятых при восстановлении дихромат-ионов и отданных при окислении сероводорода, равно 3 : 1, уравнение полуреакции окисления необходимо умножить на 3, а уравнение полуреакции восстановления — на 1:



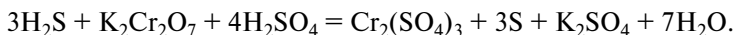
Суммируя левые и правые части этих выражений, получим уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионной форме:



Сокращаем из правой и левой частей одноименные ионы H^+ и получим уравнение в окончательном виде:



Расставляем коэффициенты в молекулярной форме уравнения, учитывая, что носителем ионов водорода служит серная кислота, содержащая 2 иона H^+ в молекуле. Следовательно, перед молекулой H_2SO_4 в уравнении ставим коэффициент 4:



Составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью ионно-электронного метода приводит к тому же результату, что и метод электронного баланса. Достоинство его в том, что, *во-первых*, рассматриваются реальные ионы, а не условные, а, *во-вторых*, итоговое уравнение окислительно-восстановительной реакции в ионной форме содержит окончательный вариант коэффициентов, после чего не требуется доуравнивания молекулярной формы уравнения.

11.3. Окислительно-восстановительные свойства веществ

Окислительные или восстановительные свойства вещества определяются способностью одного из составляющих его элементов присоединять или отдавать электроны, тем самым понижая или повышая свою степень окисления.

Окислительно-восстановительные свойства нейтральных атомов. У элементов в начале каждого периода системы Д.И. Менделеева наиболее выражены восстановительные свойства простых веществ, а в конце периода — окислительные. Это обусловлено строением их атомов (см. гл. 2). Атомы металлов, т. е. элементов главных подгрупп I и II групп, содержат на внешнем уровне по 1—2 электрона. Они характеризуются низкими значениями энергий ионизации и могут только потерять эти электроны, превратившись в ионы с 8 внешними электронами, как у атомов ближайших инертных газов. Поэтому **металлы обладают только восстановительными свойствами.**

Восстановительные функции металлов зависят в основном от агрегатного состояния, среды, величины радиуса атома и его электронной конфигурации. Чем больше радиус атомов и чем ближе электронная конфигурация к $(n-1)s^2p^6ns$, тем меньше их ионизационный потенциал, тем слабее электроны удерживаются в атомах и, следовательно, тем больше их восстановительная активность. Так, щелочные металлы, имеющие наибольшие радиусы атомов и электронную конфигурацию $(n-1)s^2p^6ns^1$, обладают наибольшей восстановительной активностью. При этом последняя увеличивается в группе IA сверху вниз в соответствии с увеличением радиусов атомов и уменьшением ионизационных потенциалов. Металлы IIA группы (щелочноземельные металлы) также обладают восстановительными свойствами, усиливающимися сверху вниз,

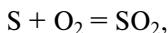
но эти свойства у них выражены несколько слабее, чем у металлов IА группы.

У атомов неметаллов главной подгруппы VII группы — самые высокие значения энергии сродства к электрону. Они содержат на внешнем уровне по 7 электронов, и после принятия еще одного также обретают устойчивые 8-электронные уровни. Поэтому **галогены — сильные окислители**.

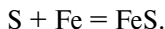
По мере возрастания порядкового номера элемента в группах системы Д.И. Менделеева, т. е. сверху вниз, увеличивается число энергетических уровней атомов, их радиус становится больше. Соответственно ослабевает связь внешних электронов с ядром, а восстановительные свойства простых веществ уменьшаются.

Таким образом, самыми сильными восстановителями являются франций, цезий, рубидий, калий, натрий, радий и барий, а самыми сильными окислителями — фтор, кислород, хлор и бром.

Неметаллы IV–VI групп могут выступать в зависимости от условий и окислителями, и восстановителями. Сера, например, соединяясь с кислородом, обнаруживает восстановительные свойства:

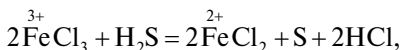


а реагируя с металлом, — окислительные свойства:



Окислительно-восстановительные свойства соединений.

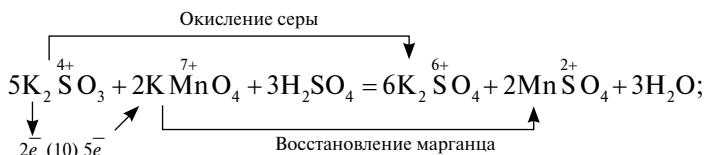
Окислителем или восстановителем может быть не только простое вещество, но и соединение. Соединения металлов, в которых металл находится в высшей степени окисления, выполняют функцию окислителей. К восстановлению других веществ они не способны, ибо атомы соответствующих металлов уже отдали с внешнего энергетического уровня все электроны. Сюда относятся элементарные ионы металлов (например, Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}), превращающиеся в ходе редокс-процесса в ионы с пониженной степенью окисления:



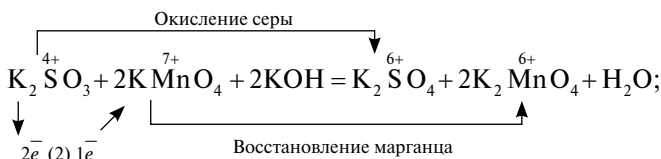
а также кислородные соединения металлов — оксиды (диоксид свинца PbO_2 , диоксид марганца MnO_2) и кислородсодержащие кислоты и их соли (хромат K_2CrO_4 и дихромат $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

калия, перманганат калия KMnO_4). Перманганат калия в зависимости от кислотности среды восстанавливается до различных продуктов. Степень окисления марганца при этом может стать равной +2 (в кислых растворах), +4 (в нейтральных или слабощелочных растворах) и +6 (в сильнощелочных растворах):

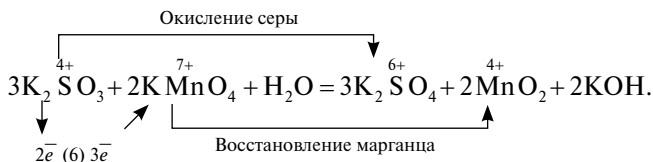
а) действие KMnO_4 в *кислой* среде ($\text{pH} < 7$):



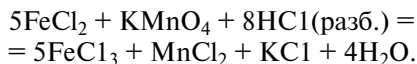
б) действие KMnO_4 в *щелочной* среде ($\text{pH} > 7$):



в) действие KMnO_4 в *нейтральной* среде. Реакция протекает с участием воды:



Если металлы способны находиться в различных степенях окисления, то в соединениях с низшей степенью окисления они проявляют восстановительные свойства. Например, в соединениях меди (I), олова (II), хрома (II), железа (II), ртути (I), взаимодействующих с окислителями, металлы повышают свою степень окисления:

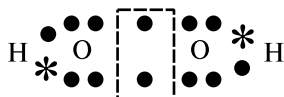


Для некоторых неметаллов также присуще варьирование степени окисления. Те соединения, в которых неметалл обнаруживает наивысшую из них, могут быть окислителями (концентрированная серная кислота H_2SO_4 , азотная кислота

HNO_3 и ее соли — нитраты, кислородсодержащие кислоты галогенов HClO_4 , HBrO_4 , HIO_4 и их соли — перхлораты, перброматы, периодаты), а соединения с наиболее отрицательной степенью окисления — восстановителями (бескислородные кислоты: HCl , HBr , HI , H_2S и их соли).

Представляет особый интерес двойственный характер поведения некоторых веществ в окислительно-восстановительных процессах — их способность вступать во взаимодействие как с окислителями, так и с восстановителями. Окислительно-восстановительная двойственность присуща тем соединениям, которые содержат элементы в промежуточных степенях окисления. Атомы таких элементов в зависимости от условий могут и принимать, и отдавать электроны. Рассмотрим в качестве примера пероксид водорода, широко применяемый в различных процессах, в том числе и в интересах обороны.

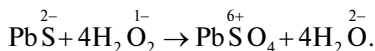
В молекуле H_2O_2 атомы кислорода связаны друг с другом одной ковалентной связью (одна общая пара электронов, очерченная пунктиром) и каждый атом кислорода имеет с водородом по одной полярной связи, т. е.



(звездочками обозначены электроны атомов водорода). Степень окисления атомов кислорода в молекуле H_2O_2 равна -1 . Такое распределение электронных связей в молекуле H_2O_2 обуславливает сравнительно слабую ее устойчивость. При распаде H_2O_2 переходит в более стабильное состояние — в H_2O и O_2 , степени окисления кислорода в которых соответственно равны -2 и 0 .

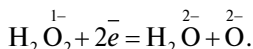
В окислительно-восстановительных реакциях пероксид водорода в зависимости от партнеров и условий реакции может выступать и как окислитель, и как восстановитель.

Рассмотрим, например, реакцию

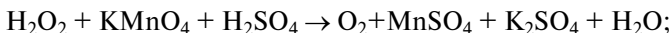


В этой реакции пероксид водорода является окислителем; атомы кислорода, имевшие степень окисления -1 ,

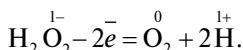
восстанавливаются, и степень окисления приобретает значение -2 , т. е.



В реакциях с сильными окислителями в кислой среде пероксид водорода проявляет свойства восстановителя. Например, это имеет место в реакции:



Здесь кислород пероксида водорода отдает электроны и переходит в молекулярный кислород с одновременным образованием молекул воды по уравнению



Окислительно-восстановительные свойства простых и сложных ионов. Элементарные анионы, т. е. ионы, у которых полностью заполнен электронами p -подуровень внешнего энергетического уровня, проявляют только восстановительные свойства; восстановительная способность таких анионов зависит от величины электроотрицательности их элементов. Чем меньше электроотрицательность элемента, тем сильнее у его аниона проявляются восстановительные свойства. Например, у анионов F^- , Cl^- , Br^- , I^- восстановительная функция усиливается от фторид-иона к иодид-иону в соответствии с уменьшением значений электроотрицательности галогенов от фтора к йоду; поэтому HI является в соответствующих условиях довольно сильным восстановителем.

Сложные анионы, в составе которых имеются атомы элементов (металлов и неметаллов) с максимальным или большим промежуточным значением степени окисления, на-

пример: $\overset{7+}{\text{Cl}}\text{O}_4^-$, $\overset{5+}{\text{Cl}}\text{O}_3^-$, $\overset{7+}{\text{Mn}}\text{O}_4^-$, $\overset{6+}{\text{Cr}}_2\text{O}_7^{2-}$, $\overset{6+}{\text{Cr}}_2\text{O}_4^{2-}$, $\overset{6+}{\text{Fe}}\text{O}_4^{2-}$, $\overset{5+}{\text{NO}}_3^-$ и другие, проявляют окислительные свойства. Здесь окислительные свойства обуславливают не атомы соответствующего

элемента, например $\overset{7+}{\text{Mn}}$, а целиком весь анион MnO_4^- , где химическая связь между атомами марганца и кислорода имеет не ионный, а ковалентный характер.

Сложные анионы входят в состав различных соединений (например, MnO_4^- входит в состав соли KMnO_4 , а ClO_4^- —

в состав HClO_4) и сообщают последним свои свойства, в том числе и окислительные. Поэтому обычно считают, что соль KMnO_4 или кислота HClO_4 являются окислителями, хотя эти свойства проявляются не соединениями в целом, а соответствующими анионами.

В лабораторной практике, в химической промышленности и в ряде других отраслей народного хозяйства, а также в военном деле в качестве окислителей широко используют молекулярный кислород, азотную кислоту и ее соли, озон, перманганаты, дихроматы, пероксид водорода, свободные галогены, гипохлориты, хлориты, хлораты, перхлораты (энергичные окислители горючих компонентов твердых ракетных топлив), диоксид свинца, электрический ток на аноде и т. д.

Восстановителями обычно служат молекулярный водород, элементарные металлы, сероводород, диоксид серы, соли SnCl_2 , Na_2SO_3 , FeSO_4 , KJ , KNO_2 , углерод (в виде угля, кокса), оксид углерода CO , спирты, альдегиды и ряд других органических соединений, электрический ток на катоде и т. д.

11.4. Гетерогенные реакции в водных растворах

Рассмотрим гетерогенную систему *металл — вода*. Частицы металла на поверхности отличаются избытком потенциальной энергии по сравнению с энергией частиц внутри металла. В случае контакта твердой и жидкой фаз на границе их раздела осуществляется переход поверхностных частиц из одной фазы в другую с образованием раствора, если такой переход обусловлен уменьшением энергии Гиббса.

Энергия Гиббса, как известно, зависит от соотношения энтальпийного и энтропийного факторов (см. гл. 5, п. 14). Первый из них характеризует стремление системы к упорядочению (агрегации отдельных частиц) и сопровождается уменьшением внутренней энергии. Второй фактор отражает тенденции к разупорядочению. Любой металл хотя бы в малой степени растворяется в воде, ибо это сопровождается возрастанием энтропии. Однако влияние энтропийного фактора обычно невелико. В таких случаях решающим оказывается энтальпийный фактор и тогда самопроизвольно могут протекать процессы, сопровождающиеся выделением теплоты. При контакте металла с водой расположенные на его поверхности положительно заряженные остовы атомов металла притягивают к себе полярные молекулы воды (рис. 11.1).

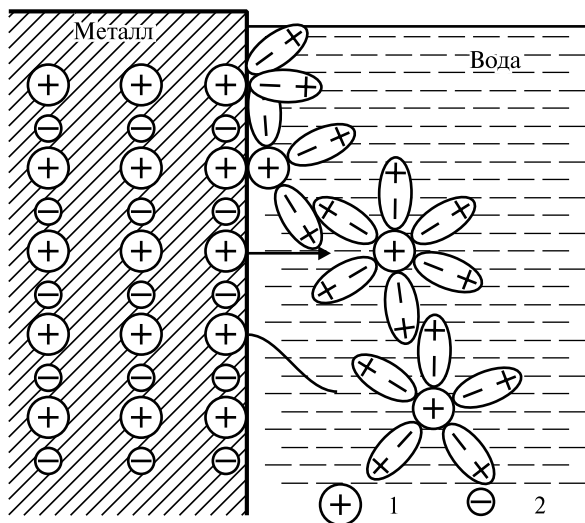
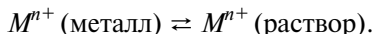


Рис. 11.1. Образование двойного электрического слоя при погружении металла в воду: 1 — положительно заряженные остовы атомов в кристалле и ионы в растворе; 2 — электроны

Под влиянием толчков со стороны других молекул воды возникший ассоциат — гидратированный катион металла — переходит в раствор. При этом на поверхности металла остается эквивалентное количество электронов, которые заряжают ее отрицательно.

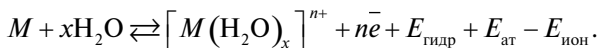
По мере растворения поверхностного слоя металла возрастает количество положительных ионов его в растворе и соответственно возрастает отрицательный заряд на твердой поверхности. На границе раздела двух фаз возникает двойной электрический слой, электрическое поле в котором направлено таким образом, что препятствует дальнейшему растворению металла.¹¹ В результате устанавливается гетерогенное равновесие:



¹¹ Описываемый слой внешне аналогичен двойному электрическому слою в дисперсных системах (см. гл. 10, п. 5): в обоих случаях возникает подобие плоского конденсатора. Однако происхождение и структура слоев — различны.

Разность потенциалов в этих условиях между разноразрядными поверхностью металла (электродом) и соприкасающимся с нею раствором получила название **электродного потенциала ϕ** .

Энергию растворения металла можно представить как сумму трех слагаемых: *энергии атомизации* — превращения кристаллов металла в изолированные атомы ($E_{\text{ат}}$), *энергии ионизации* свободных атомов металла ($E_{\text{ион}}$) и *энергии гидратации* образующихся ионов металла ($E_{\text{гидр}}$). Процессы разрушения кристаллической решетки металла M на отдельные атомы и отрыва валентных электронов от атомов всегда связаны с затратой энергии, в то время как гидратация ионов в растворе — с выделением ее:



Чем меньше суммарная затрата энергии, тем легче идет растворение металла, тем выше равновесная концентрация поверхностного раствора (C_p) и, следовательно, больше разность потенциалов в двойном электрическом слое. Таким образом, электродный потенциал, подобно изменению энергии Гиббса ΔG , может служить критерием направления самопроизвольного протекания гетерогенной реакции на границе раздела *металл — раствор*. В общем случае для любого термодинамически обратимого электродного процесса существует зависимость между ΔG и ϕ :

$$\Delta G = -nF\phi,$$

где n — число электронов, принимающих участие в процессе;
 F — постоянная Фарадея, равная 96 495 Кл.

Качественная картина описываемых процессов для всех металлов одинакова, однако в конкретных случаях основные ее количественные показатели, в частности равновесная концентрация поверхностного раствора, могут сильно меняться. Величина C_p существенно зависит от энергии ионизации металла, а последняя, являясь мерой химической активности металлов, их восстановительной способности, в свою очередь, определяется положением металла в периодической системе.

При погружении химически активного металла (Mg, Zn, Mn и т. п.) в раствор его соли любой практически достижимой концентрации C происходит дополнительное растворение

металла с образованием двойного электрического слоя (рис. 11.2, *а*). Из-за малой энергии ионизации атомов таких металлов возникают большие значения равновесных концентраций поверхностного раствора C_p , и неравенство $C_p > C$ служит движущей силой этого гетерогенного перехода. В случае погружения малоактивных металлов (Hg, Pt, Au, Cu и т. п.) в раствор своих солей (рис. 11.2, *б*) ситуация будет иной. При любой реально достижимой концентрации соли, $C_p < C$, ионы металла переходят из раствора на электрод (осаждаются), заряжая его положительно. В приповерхностном слое раствора накапливаются отрицательно заряженные анионы соли.

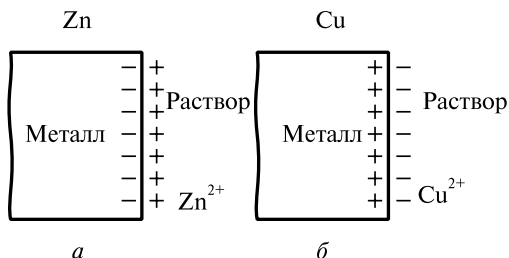
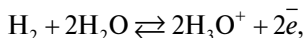


Рис. 11.2. Различные механизмы образования двойного электрического слоя при погружении металла в раствор его соли

11.5. Стандартные потенциалы

Величина электродного потенциала зависит от природы металла, концентрации ионов, образующихся при взаимодействии металла электрода с раствором, температуры. Поэтому для сравнения электродных потенциалов различных металлов следует выбрать одинаковые — *стандартные условия*. При электрохимических измерениях в качестве стандартных условий принимают температуру 25 °С (298,15 К), давление 101 325 Па, концентрацию одноименного иона (точнее, активность иона) в растворе, равную единице. Абсолютное значение электродного потенциала измерить невозможно. Можно лишь сравнить электродный потенциал данного металла с по-

тенциалом другого электрода, который условно принят равным нулю. В качестве подобного эталона для создания шкалы электродных потенциалов используют обратимый гетерогенный процесс



протекающий на так называемом *стандартном водородном электроде*. Изменение энергии Гиббса этой реакции, которая осуществляется при стандартных условиях, также принимается равным нулю.

- *Электродные потенциалы, измеренные по отношению к водородному электроду в стандартных условиях, называются стандартными.*

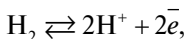
Если металл погрузить в раствор собственной соли, то зависимость между его электродным (φ) и стандартным электродным (φ°) потенциалами описывается **уравнением Нернста**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[M(\text{H}_2\text{O})_x \right]^{n+},$$

где $\left[M(\text{H}_2\text{O})_x \right]^{n+}$ — концентрация (активность) гидратированных ионов металла в растворе.

Из этого уравнения видно, что при концентрации (активности) ионов, равной единице, электродный потенциал металла соответствует стандартному.

Стандартный водородный электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой тонким слоем рыхлой платиновой черни и опущенной в раствор серной кислоты с активностью ионов водорода, равной единице (одномолярный раствор) (рис. 11.3). Через этот раствор пропускают газообразный водород под давлением 101 325 Па, который адсорбируется платиновой чернью. В таких условиях обеспечивается контакт между водородом H_2 и водным раствором его ионов H^+ . Электродный потенциал, соответствующий гетерогенному равновесию



как указывалось выше, условно принимается равным нулю.

При измерении электродного потенциала какого-либо металла *Me* составляется электрическая цепь (ячейка) из стандартного водородного электрода и исследуемого металлического электрода (рис. 11.4). Последний погружают в раствор

его соли с содержанием ионов металла, равным 1 моль/л. Для обеспечения электрического контакта между электродами обязательно применяют соединительный сосуд, который заполняют насыщенным раствором KCl или KNO_3 (у них одинаковая подвижность катионов и анионов).

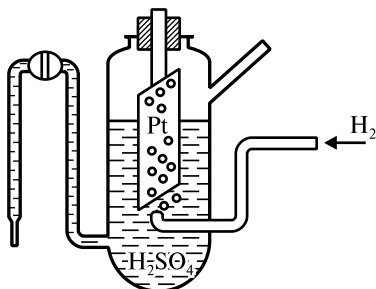


Рис. 11.3. Стандартный водородный электрод

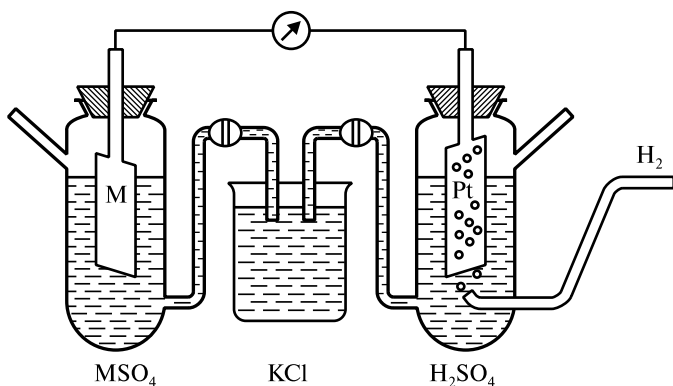
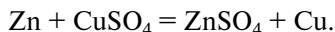


Рис. 11.4. Установка для определения электродных потенциалов

Измеренное напряжение в ячейке представляет собой потенциал данного электродного процесса. В таблице 11.1 приведены значения стандартных электродных потенциалов для

ряда металлов в порядке возрастания величин этих потенциалов. Указанную последовательность называют также **рядом напряжений металлов**. Ранее этого ряда Н.Н. Бекетовым был открыт (1865) «вытеснительный ряд».

Положение того или иного металла в этом ряду характеризует его окислительно-восстановительную способность в водных растворах. Ионы металлов являются окислителями, а металлы в виде простых веществ — восстановителями. По мере возрастания электродных потенциалов окислительная активность ионов металлов в растворе увеличивается, а восстановительная способность соответствующих металлов — простых веществ падает. Это означает, что каждый металл в ряду напряжений может вытеснять все следующие за ним металлы из водных растворов их солей, например:



Все металлы, характеризующиеся отрицательными электродными потенциалами, способны вытеснять водород из водных растворов кислот. Исключение составляет свинец, который не взаимодействует с серной кислотой, так как на его поверхности образуется защитная пленка из PbSO_4 .

Таблица 11.1

Стандартные электродные потенциалы металлов при 298 К

Металл	Электродный процесс	φ^0 , В	Металл	Электродный процесс	φ^0 , В
1	2	3	4	5	6
Литий	$\text{Li}^+ + \bar{e} = \text{Li}$	−3,04	Железо	$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Fe}$	−0,44
Рубидий	$\text{Rb}^+ + \bar{e} = \text{Rb}$	−2,92	Кобальт	$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Co}$	−0,28
Калий	$\text{K}^+ + \bar{e} = \text{K}$	−2,92	Никель	$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ni}$	−0,25
Цезий	$\text{Cs}^+ + \bar{e} = \text{Cs}$	−2,92	Олово	$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Sn}$	−0,14
Барий	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ba}$	−2,90	Свинец	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pb}$	−0,13
Кальций	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Ca}$	−2,87	Водород	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$	+0,00
Натрий	$\text{Na}^+ + \bar{e} = \text{Na}$	−2,71	Медь	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Cu}$	+0,34
Магний	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mg}$	−2,36	Серебро	$\text{Ag}^+ + \bar{e} = \text{Ag}$	+0,80
Алюминий	$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Al}$	−1,66	Палладий	$\text{Pd}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pd}$	+0,83

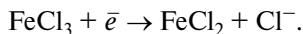
Окончание табл. 11.1

Металл	Электродный процесс	ϕ^0 , В	Металл	Электродный процесс	ϕ^0 , В
1	2	3	4	5	6
Марганец	$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Mn}$	-1,18	Ртуть	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}$	+0,85
Цинк	$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Zn}$	-0,76	Платина	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Pt}$	+1,20
Хром	$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} = \text{Cr}$	-0,74	Золото	$\text{Au}^+ + \bar{e} = \text{Au}$	+1,69

Взаимное положение некоторых элементов, в частности лития и натрия, в ряду напряжений, на первый взгляд не соответствует их положению в периодической системе. Действительно, в ряду напряжений наиболее активным из них является литий. В то же время, согласно положению натрия в периодической системе, его химическая активность должна быть выше, чем активность лития. Причина такого несоответствия заключается в нетождественности восстановительной способности металлов в водных растворах и восстановительной способности их как элементов. Мерой восстановительной способности металлов служит энергия ионизации свободных атомов; с этой точки зрения атомы натрия более активны, чем атомы лития. Однако при оценке восстановительной способности в ряду напряжений учитываются затраты энергии E на перевод твердого металла в состояние его водного раствора; в эти затраты входит помимо энергии ионизации энергия атомизации и энергия гидратации образовавшихся ионов металла. Последние две составляющие могут так повлиять на общий баланс энергии E , что пропорциональность в изменении ее и энергии ионизации окажется нарушенной. Для лития суммарная затрата энергии меньше, чем для натрия. Поэтому литий стоит в ряду напряжений раньше натрия.

Иной механизм возникновения двойного электрического слоя на инертном электроде, который опущен в раствор окисленной или восстановленной формы какого-либо соединения. Если, например, в раствор FeCl_3 , обладающего довольно сильными окислительными свойствами, опущен платиновый

электрод, то катион Fe^{3+} отнимает от поверхности платины электрон и превращается в ион Fe^{2+} :



Платина обретает положительный заряд, а приповерхностный слой раствора, где скапливаются избыточные ионы Cl^- , — отрицательный заряд. Возникшее равновесие $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ является подвижным, как и в любом другом двойном электрическом слое. Положительный потенциал на платине тем выше, чем больше окислительная активность катиона. Если же платину поместить в раствор восстановителя, скажем CrCl_2 , то ионы Cr^{2+} отдают электроны платине, сообщая ей отрицательный заряд, и в двойном слое устанавливается равновесие $\text{Cr}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + \bar{e}$. По мере усиления восстановительной активности ионов уменьшается потенциал на платине, характеризуя тем самым окислительно-восстановительную способность каждой из систем $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$. Этот потенциал носит название **окислительно-восстановительного потенциала** (в отличие от электродного потенциала, который применим к случаям непосредственного участия металлов в электродных процессах). Он зависит от соотношения концентраций окисленной (*Ox*) и восстановленной (*Red*) форм веществ. Для любого процесса общего вида: $\text{Ox} + n\bar{e} = \text{Red}$ окислительно-восстановительный потенциал также определяется **уравнением Нернста**:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где $[\text{Ox}]$ и $[\text{Red}]$ — соответственно концентрации (активности) веществ в окисленной и восстановленной формах;

φ^0 — стандартный окислительно-восстановительный потенциал данного процесса.

В таблице 11.2 приведены значения φ^0 для наиболее распространенных окислительно-восстановительных систем.

Физический смысл φ^0 остается таким же, как и в случае стандартных электродных потенциалов. Из последнего уравнения следует, что φ^0 представляет собой окислительно-восстановительный потенциал той системы, в которой концентрации всех компонентов равны единице.

Таблица 11.2

**Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы
в водных растворах при 298 К по отношению к водородному
электроду**

	Окисленная форма	Число электронов	Восстановленная форма	φ° , В	
<div> <div>↑</div> <div>Возрастание окислительной активности</div> </div>	$\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2,35	<div> <div>↓</div> <div>Возрастание восстановительной активности</div> </div>
	$\text{ZnO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1,22	
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	2	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,93	
	$2\text{H}_2\text{O}$	2	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83	
	S	2	S^{2-}	-0,51	
	Cr^{3+}	1	Cr^{2+}	-0,41	
	2H^+	2	H_2	$\pm 0,00$	
	S^{+2}H^+	2	H_2S	+0,14	
	Sn^{4+}	2	Sn^{2+}	+0,15	
	Cu^{2+}	1	Cu^+	+0,15	
	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	4	4OH^-	+0,40	
	J_2	2	2J^-	+0,54	
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3	$\text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,59	
	Fe^{3+}	1	Fe^{2+}	+0,77	
	Br_2	2	2Br^-	+1,06	
	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	
	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+$	4	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,23	
	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+$	4	$\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,29	
	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+$	6	$2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,33	
	Cl_2	2	2Cl^-	+1,36	
	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+$	2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,46	
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+$	5	$\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,51	
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+$	3	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70	
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$	2	$2\text{H}_2\text{O}$	+1,78	
	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+$	2	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+2,07	
	F_2	2	2F^-	+2,86	

11.6. Гальванические элементы

Поместим цинковую и медную пластинки соответственно в растворы ZnSO_4 и CuSO_4 . На границах раздела фаз сформируется двойной электрический слой с установившимся гетерогенным равновесием у цинка $\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e}$ и у меди $\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$ и определенным значением разности потенциалов между поверхностью металла и приповерхностным слоем раствора. После достижения равновесных электродных потенциалов — отрицательного у цинка и положительного у меди — окисление цинка и восстановление ионов Cu^{2+} на медной пластинке прекратятся. Однако если обе пластинки соединить металлическим проводником, то вследствие разности потенциалов часть электронов с цинковой пластинки перейдет на медную. Это нарушит сложившуюся структуру двойного электрического слоя: потенциал цинка повысится, а меди — понизится. Для восстановления прежнего гетерогенного равновесия на цинковой пластинке вновь начнется окисление цинка с переходом дополнительного количества ионов Zn^{2+} в раствор, а на медной пластинке — восстановление ионов Cu^{2+} .

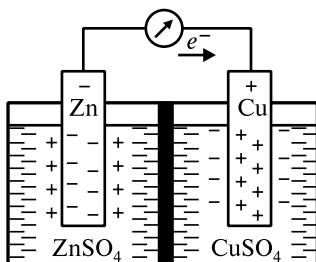


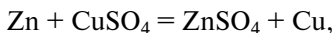
Рис. 11.5. Схема гальванического элемента Даниэля–Якоби

Таким образом поддерживается разность потенциалов пластинок, обеспечивающая электрический ток в цепи. Энергия электрического тока может быть использована для нагревания, освещения и т. д. Устройства, в которых энергия окислительно-восстановительных реакций непосредственно

преобразуется в электрическую энергию, называют *гальваническими элементами* (рис. 11.5). Их называют также *химическими источниками тока*.

В медно-цинковом гальваническом элементе (элементе Даниэля—Якоби) катионы Cu^{2+} и Zn^{2+} , находящиеся в растворе, перемещаются от цинкового электрода (полуэлемента) к медному, а анионы SO_4^{2-} — в обратном направлении (для предупреждения смешивания растворов ZnSO_4 и CuSO_4 сосуд, в который погружены электроды, разделен перегородкой из пористого материала). В итоге жидкость у обоих электродов остается электрически нейтральной.

Суммарный процесс в элементе Даниэля—Якоби выражается тем же уравнением реакции



что и при непосредственном взаимодействии окислительно-восстановительных систем Zn^{2+}/Zn и Cu^{2+}/Cu . Однако в гальваническом элементе окислительные и восстановительные процессы пространственно разделены, что и служит причиной возникновения электрического тока в цепи. Процесс восстановления идет на положительном электроде (медном), который называют *катодом*, а процесс окисления — на отрицательном электроде (цинковом), называемом *анодом*.

Электрический ток во внешней цепи гальванического элемента способен совершать полезную работу A . Последняя зависит от силы тока I , напряжения между полюсами элемента U и продолжительности протекания тока t : $A = I \cdot U \cdot t = Q \cdot U$, где Q — количество электричества. С другой стороны, из термодинамики известно, что максимальная полезная работа, которую может совершить система в ходе химического превращения, равна по абсолютной величине, но обратна по знаку убыли энергии Гиббса:

$$A_{\text{max}} = -\Delta G.$$

Совершаемая работа будет максимальной лишь в случае обратимого и бесконечно медленного протекания реакции. Применительно к гальваническому элементу это означает, что добиться максимальной работы за счет окислительно-восстановительной реакции можно только тогда, когда отбираемый ток будет минимальным ($I \approx 0$), т. е. при бесконечно большом сопротивлении внешней цепи. В этих условиях скорость реак-

ции в элементе будет чрезвычайно малой, а работа, напротив, наибольшей. Если в цепи протекает ток, т. е. $I > 0$, то часть энергии системы расходуется на выделение теплоты и процесс идет необратимо. При замыкании элемента на бесконечно большое сопротивление разность потенциалов между его полюсами (напряжение) максимальна и называется *электродвижущей силой* (ЭДС) данного элемента E . Тогда $A_{\max} = Q \cdot E$, а для 1 моль вещества, окисленного или восстановленного в обратимом процессе, $A_{\max} = nFE$, где n — число принимаемых или отдаваемых веществом электронов; F — постоянная Фарадея.

При взаимодействии 1 моль атомов цинка с 1 моль атомов меди последнее уравнение принимает вид

$$A_{\max} = 2FE, \text{ или } -\Delta G = 2FE.$$

В общем случае для стандартных условий протекания процесса можно записать

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ.$$

Здесь E° — ЭДС гальванического элемента при стандартных условиях. Учитывая, что ΔG° связано с константой равновесия обратимого процесса

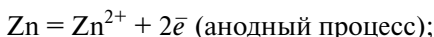
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

получим уравнение $RT \ln K = nFE^\circ$. Реакцию в гальваническом элементе можно осуществлять в условиях, максимально приближенных к равновесным, и измерять при этом ЭДС с высокой точностью. Поэтому существующая взаимосвязь между ЭДС и изменением энергии Гиббса позволяет непосредственно и с высокой точностью рассчитывать как стандартные энергии Гиббса, так и константы равновесия окислительно-восстановительных реакций в растворах.

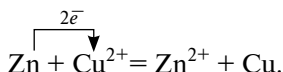
Для определения ЭДС элемента Даниэля — Якоби сравним стандартный электродный потенциал цинковой и медной пластинок. При этом электродные процессы обычно обозначают следующим образом: окисленную форму записывают в левой части уравнения, а восстановленную — в правой:



В работающем гальваническом элементе электроны самопроизвольно переходят от отрицательного электрода к положительному, т. е. от полуэлемента с более низким электродным потенциалом к полуэлементу с более высоким потенциалом. Иначе говоря, переход осуществляется от восстановителя к окислителю. В элементе Даниэля — Якоби $\varphi_{\text{Cu}}^0 > \varphi_{\text{Zn}}^0$, поэтому медь — восстанавливается, а цинк — окисляется:



После суммирования получаем



Разность потенциалов между полюсами элемента (ЭДС) равна разности электродных потенциалов меди и цинка¹², т. е.

$$E^\circ = \varphi_{\text{Cu}}^\circ - \varphi_{\text{Zn}}^\circ = 0,34 - (-0,76) = 1,10 \text{ В.}$$

Положительное значение ЭДС указывает направление самопроизвольного протекания реакции слева направо, ибо только в этом случае убыль энергии Гиббса ($-\Delta G^\circ = nFE^\circ$) будет отрицательной.

Изменение энергии Гиббса в стандартных условиях для рассматриваемой реакции составляет $-216\,946$ Дж. Это позволяет рассчитать ЭДС элемента по формуле

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{216\,946}{2 \cdot 96\,495} = 1,10 \text{ В,}$$

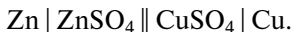
которая совпадает с E° , вычисленной по разности стандартных электродных потенциалов.

- При оценке возможности самопроизвольного протекания окислительно-восстановительной реакции в данном направлении основным критерием служит положительное значение ЭДС соответствующего гальванического элемента.

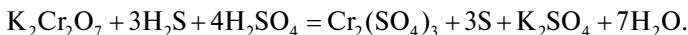
Положительная ЭДС соответствует и принятой условности в изображении схемы элемента, в соответствии с которой

¹² Для вычисления ЭДС гальванического элемента следует из значения потенциала менее активного (более положительного) компонента вычесть значение потенциала более активного компонента.

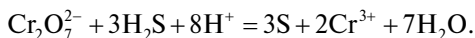
отрицательный электрод всегда записывается слева. Так, для медно-цинкового элемента схема имеет вид



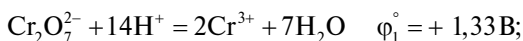
При непосредственном взаимодействии (смешении) веществ направление реакции будет таким же, как и в случае пространственно разделенного осуществления ее в гальваническом элементе. Поэтому по значениям окислительно-восстановительных потенциалов можно судить о возможном направлении самых сложных редокс-процессов. В качестве примера рассмотрим приводимую ранее (см. гл. 11.2) реакцию между дихроматом калия и сероводородом в кислых растворах:



Запишем уравнение в ионно-молекулярной форме



В таблице 11.2 находим стандартные окислительно-восстановительные потенциалы систем, участвующих во взаимодействии:



Окислителем всегда служит система с более высоким значением окислительно-восстановительного потенциала. Поскольку $\varphi_1^\circ \gg \varphi_2^\circ$, при контакте первая система выступает в качестве окислителя, а вторая — в качестве восстановителя. Иными словами, первая реакция самопроизвольно протекает слева направо, а вторая — справа налево, т. е. ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ восстанавливаются до Cr^{3+} , а ионы S^{2-} окисляются до свободной серы.

Особой разновидностью гальванических элементов являются *топливные элементы*. В топливных элементах химическая энергия реакции горения (окисления) топлива непосредственно превращается в электрическую энергию, поэтому КПД его приближается к 100%. Реакция между восстановителем (топливом) и окислителем протекает на двух пространственно разделенных электродах. На аноде протекает реакция электрохимического окисления топлива с отдачей электронов

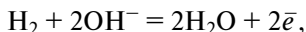
во внешнюю цепь, на катоде — восстановление окислителя, для чего потребляются электроны из внешней цепи.

Однако в отличие от обычных источников тока запасы топлива и окислителя находятся не в самом элементе, а их подают в электроды извне. Это — элемент непрерывного действия, так как реагирующие вещества непрерывно подводят к электродам, а продукты горения непрерывно выводят.

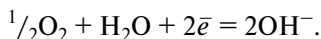
В топливных элементах используется, как правило, жидкое или газообразное топливо. Из жидкого топлива чаще всего применяют метиловый и этиловый спирты, формальдегид, гидразин; из газообразного — водород, оксид углерода (II), этилен, бутан, пропан. В качестве окислителя применяют воздух или кислород. Электролитами могут быть растворы щелочей или кислот, расплавленные гидроксиды металлов.

В настоящее время наиболее часто применяют водородно-кислородный топливный элемент. Устройство его чрезвычайно простое (рис. 11.6). В герметически закрытом сосуде установлены два пористых металлических (чаще всего никелевых) электрода, разделенных слоем раствора гидроксида калия или натрия. К поверхностям электродов подаются газообразные водород и кислород соответственно. Схему элемента со щелочным электролитом можно записать следующим образом: $(-)\text{H}_2|\text{KOH}|\text{O}_2(+)$.

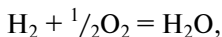
Элемент работает при 50–70 °С и атмосферном давлении. На электродах протекают реакции: на аноде — электрохимическое окисление водорода



на катоде — электрохимическое восстановление (ионизация) кислорода



Суммарное уравнение реакции



т. е. элемент основан на принципе, обратном электролизу воды. При работе элемента гидроксид-ионы перемещаются от катода к аноду как за счет диффузии, так и за счет действия электростатического поля, возникающего в растворе при прохождении тока. В качестве «побочного продукта» образуется вода, которая по чистоте подобна дистиллированной и при-

годна для питья. Электродвижущая сила этого элемента чуть больше 1 В.

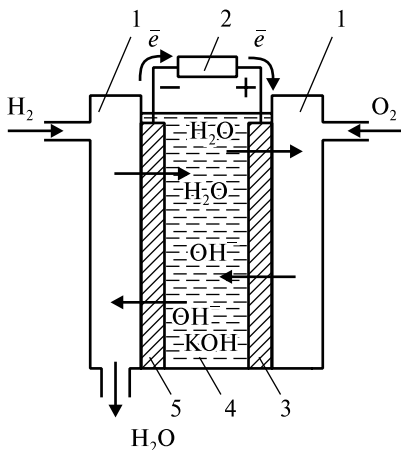


Рис. 11.6. Схема устройства водородно-кислородного топливного элемента с жидким электролитом:
 1 — газовая камера; 2 — потребитель электроэнергии;
 3 — положительный электрод; 4 — электролит;
 5 — отрицательный электрод

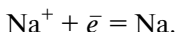
11.7. Электролиз

Электролиз — это совокупность окислительно-восстановительных процессов под действием внешнего источника постоянного тока в специальных устройствах — электролизерах. Если в гальваническом элементе энергия химической реакции преобразуется в электрический ток, то в электролизере, наоборот, электрическая энергия трансформируется в химическую. При электролизе так же, как и в гальваническом элементе, происходит направленное перемещение ионов электролита, окисление на аноде одних из них и восстановление на катоде других. Однако в этом случае катодом служит отрицательно заряженный электрод, а анодом — положительно заряженный, т. е. распределение знаков зарядов электродов противоположно тому, которое существует в гальваническом элементе.

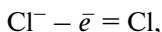
В качестве примера рассмотрим электролиз расплава хлорида натрия, диссоциирующего по схеме



При пропускании электрического тока через расплав катионы натрия движутся к катоду (рис. 11.7). Здесь, взаимодействуя с электронами из внешней цепи, они восстанавливаются:



Анионы хлора перемещаются к аноду, где отдают избыточные электроны и окисляются:



с последующим образованием молекул газа

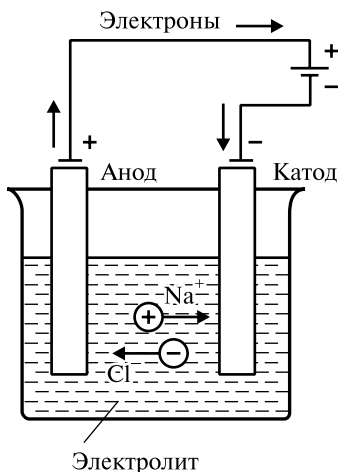
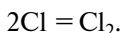
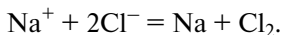


Рис. 11.7. Схема электролиза расплава хлорида натрия

Каждая из этих полуреакций протекает не самопроизвольно, а за счет энергии внешнего источника. Суммарная окислительно-восстановительная реакция описывается уравнением



Во внешней цепи замкнутой схемы перемещаются от анода к катоду электроны, а во внутренней, т. е. в электролизере, — ионы.

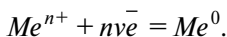
При электролизе водных растворов электролитов электродные процессы становятся сложнее, ибо в таких растворах кроме ионов электролитов всегда присутствуют ионы H^+ и OH^- — продукты диссоциации воды. Следовательно, к катоду мигрируют и затем могут разряжаться катионы электролита и водородные ионы, а к аноду перемещаются анионы электролита и гидроксид-ионы, которые также могут разряжаться. Кроме того, сами молекулы способны к электрохимическому окислению или восстановлению.

При наличии в растворе нескольких видов окисленных и восстановленных форм веществ у каждого из электродов будут протекать процессы, требующие наименьших затрат энергии. Это означает, что на катоде в первую очередь восстанавливаются катионы с наибольшим значением электродного потенциала, а на аноде соответственно окисляются анионы с наименьшим значением потенциала.

Однако реальные процессы электролиза часто осложняются диффузией ионов к поверхности электродов, адсорбцией и десорбцией. Эти явления обуславливают кинетические затруднения, для преодоления которых следует затратить определенную энергию в виде добавочной ЭДС. Последняя называется *перенапряжением* и зависит от материала электродов, состояния их поверхности, от природы разряжающихся ионов. В конечном итоге предпочтительный разряд тех или иных ионов будет определяться суммарным значением стандартного потенциала и перенапряжения.

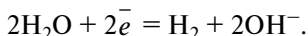
Катодные и анодные процессы. Как же протекает восстановительный процесс на катоде в водных растворах? Ответ можно получить с помощью ряда стандартных электродных потенциалов. Здесь возможны три случая:

1. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал больший, чем у водорода (от Cu^{2+} до Au^{3+} включительно), при электролизе практически полностью восстанавливаются на катоде:

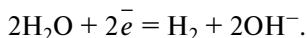
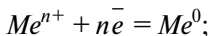


2. Катионы металлов, имеющих малую величину стандартного электродного потенциала (от Li^+ до Al^{3+} включительно),

не восстанавливаются на катоде, а вместо них восстанавливаются молекулы воды:



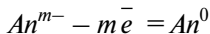
3. Катионы металлов, имеющих стандартный электродный потенциал меньший, чем у водорода, но больший, чем у алюминия (от Al^{3+} до 2H^+), при электролизе на катоде восстанавливаются одновременно с молекулами воды:



4. Если же водный раствор содержит катионы различных металлов, то при электролизе выделение их на катоде протекает в порядке уменьшения стандартного электродного потенциала соответствующего металла. Так, из смеси катионов Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{2+} сначала будут восстанавливаться катионы серебра ($E^\circ = +0,80 \text{ В}$), затем катионы меди ($E^\circ = +0,34 \text{ В}$) и последними — катионы железа ($E^\circ = -0,44 \text{ В}$).

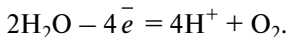
Характер реакций, протекающих на аноде, зависит как от присутствия молекул воды, так и от вещества, из которого сделан анод. Обычно аноды подразделяют на нерастворимые и растворимые. Первые изготавливают из угля, графита, платины, иридия; вторые — из меди, серебра, цинка, кадмия, никеля и других металлов.

На *нерастворимом аноде* в процессе электролиза происходит окисление анионов или молекул воды. При этом анионы бескислородных кислот (например, S^{2-} , I^- , Br^- , Cl^-) при их достаточной концентрации легко окисляются:

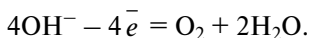


(например, $2\text{I}^- - 2\bar{e} = \text{I}_2^0$).

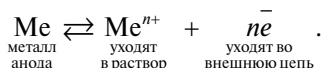
Если же раствор содержит анионы кислородных кислот (например, SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}), то на аноде окисляются не эти ионы, а молекулы воды:



Если раствор содержит гидроксид-анионы, то на аноде происходит соответственно их окисление:



Растворимый анод при электролизе окисляется, т. е. посылает электроны во внешнюю цепь. При отдаче электронов равновесие между электродом и раствором смещается и анод растворяется:

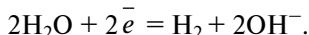


Обратимся теперь к электролизу водного раствора NaCl, применяемого в промышленности для получения гидроксида натрия и газообразного хлора.

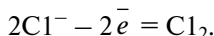
Напишем уравнение диссоциации хлорида натрия NaCl:



На катоде будут восстанавливаться молекулы воды:

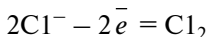
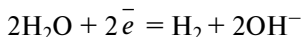


На аноде — окисляться хлорид-ионы:



Ионы OH^- накапливаются около катода и совместно с ионами Na^+ образуют гидроксид натрия NaOH.

Общее уравнение электролиза концентрированного водного раствора хлорида натрия получим, если почленно сложим уравнения двух электродных процессов:



электролиз



или в молекулярной форме:

электролиз



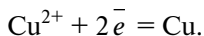
Продукты электролиза NaOH и Cl_2 могут энергично взаимодействовать друг с другом. Поэтому в промышленных электролизерах разделяют анодную и катодную зоны перегородкой с ограниченной проницаемостью. Например, перегородка

из пористого бетона препятствует свободному смешению продуктов электролиза. В то же время она позволяет диффундировать ионам хлора в анодную зону, а катионам натрия — в катодную зону и тем самым обеспечивает электрическую проводимость внутренней цепи.

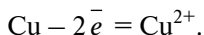
В случае электролиза других веществ иными становятся и катодные, и анодные процессы. Например, при электролизе водного раствора Na_2SO_4 на катоде протекают те же реакции, что и при электролизе NaCl . Для окисления аниона SO_4^{2-} до $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ требуется очень высокий потенциал (2,01 В). Соотношение $\varphi_{\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- / 2\text{H}_2\text{O}} < \varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- / 2\text{SO}_4^{2-}}$ определяет характер анодного процесса, сопровождающегося выделением O_2 и подкислением раствора.

Рассмотрим как протекает электролиз водного раствора сульфата меди (II) с применением электродов из меди.

На катоде могут восстанавливаться ионы Cu^{2+} и H^+ . Однако ионы Cu^{2+} восстанавливаются легче, чем ионы H^+ (так как медь находится в ряду стандартных электродных потенциалов за водородом), поэтому на катоде будет протекать процесс:



На аноде медь будет окисляться (этот процесс менее энергоемко, чем окисление сульфат-аниона SO_4^{2-}):



Таким образом, электролиз раствора сульфата меди (II) сводится к растворению анода и осаждению меди на катоде. Концентрация сульфата меди (II) в растворе при этом остается постоянной.

Обратимся теперь к электролизу водного раствора NaCl , применяемого в промышленности для получения гидроксида натрия и газообразного хлора. Возле катода возможно протекание двух конкурирующих реакций восстановления



Окислительно-восстановительный потенциал для второй системы намного выше, чем для первой. Иначе говоря, восстановление воды представляется энергетически более вы-

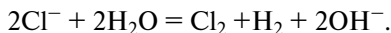
годным процессом, и у катода будет выделяться газообразный водород и накапливаться ионы OH^- .

На инертном аноде может происходить окисление воды:



Согласно взаимному положению рассматриваемых систем, в ряду стандартных окислительно-восстановительных потенциалов следовало бы ожидать выделение кислорода. Однако из-за тормозящего влияния на данный процесс материала анода и обусловленного этим воздействием значительного перенапряжения практически реализуется вторая реакция с образованием газообразного хлора.

Суммарная реакция электролиза водного раствора NaCl соответствует уравнению



Продукты электролиза NaOH и Cl_2 могут энергично взаимодействовать друг с другом. Поэтому в промышленных электролизерах разделяют анодную и катодную зоны перегородкой с ограниченной проницаемостью. Например, перегородка из пористого бетона препятствует свободному смешению продуктов электролиза. В то же время она позволяет диффундировать ионам хлора в анодную зону, а катионам натрия — в катодную зону, тем самым обеспечивает электрическую проводимость внутренней цепи.

11.8. Основные законы электролиза

Количественные закономерности электролиза установлены английским ученым М. Фарадеем и сформулированы в виде законов электролиза.

Первый закон Фарадея:

- массы веществ, выделяющихся на электродах, прямо пропорциональны количеству протекающего через раствор электричества.

Математическая форма выражения этого закона следующая:

$$m = KIt = Kq,$$

где m — масса выделенного на электроде вещества;

I — сила тока;

t — время прохождения тока;

q — количество электричества;

K — электрохимический эквивалент.

При токе 1 А за 1 с на электроде выделяется масса вещества $m = K$. В этом состоит физический смысл электрохимического эквивалента.

Второй закон Фарадея:

- при пропускании через растворы различных электролитов равного количества электричества массы веществ, выделенных на электродах, пропорциональны их химическим эквивалентам (\mathcal{E}).

Отсюда следует, что отношение химического эквивалента к электрохимическому есть величина постоянная для любых веществ, ее называют *постоянной Фарадея* (F):

$$F = \mathcal{E}/K = 96\,487 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Таким образом, для восстановления или окисления на электродах 1 моль любого вещества через раствор электролита следует пропустить $\approx 96\,500$ Кл электричества. Решив совместно вышеприведенные уравнения, получим

$$m = \mathcal{E}It/F, \text{ или } \mathcal{E} = mF/It.$$

С помощью последнего соотношения решают электрохимические задачи, имеющие большое практическое значение в таких разделах, как защита металлов от электрохимической коррозии, гальванические покрытия, электрохимическая очистка воды, электрохимический синтез, электрохимическая обработка металлов, химические источники электрической энергии. Очевидно, что перечисленные разделы играют большую роль в военной и оборонной промышленности.

11.9. Электролиз в промышленности

Электролиз находит самое широкое применение. Уже отмечалось, что благодаря электролизу возможно получение таких веществ (например, молекулярного фтора), которые обычными способами не могут быть произведены в промышленных масштабах. Алюминий, магний, натрий, кадмий получают только электролизом. В последние годы электролиз расплавленных сред начинает приобретать важное значение для

получения некоторых тугоплавких металлов. Добавим к этому, что именно благодаря электролизу получают многие окислители для твердых ракетных топлив (например, перхлораты). Электролиз используют для получения многих металлов — щелочных, щелочноземельных, лантаноидов и пр., водорода (перспективного ракетного горючего), а также для очистки некоторых металлов (меди, никеля, свинца).

В целях защиты металлических изделий от коррозии на их поверхность наносится при помощи электролиза тончайший слой другого металла — меди, никеля, хрома, серебра, золота и т. д. Иногда, чтобы не расходовать дорогие металлы, производят многослойное покрытие. Так, внешние детали автомобиля вначале покрывают тонким слоем меди, далее наносят тонкий слой никеля, а на него — слой хрома. Отметим, при нанесении покрытий на металл электролизом они получаются однородными, равными по толщине, прочными, и, кроме того, можно покрывать изделия любой формы. Эту отрасль прикладной электрохимии называют *гальваностегией*. Укажем также, что, кроме защиты от коррозии, гальванические покрытия придают изделиям красивый, декоративный вид.

Другая отрасль электрохимии, которая близка по принципу к гальваностегии, называется *гальванопластика* (гальванопластика была открыта в 1836 г. русским академиком В.С. Якоби). Она служит для получения точных отпечатков и копий изделий. Например, для изготовления типографских клише или металлической копии граммофонной пластинки вначале получают их отпечатки на пластинке воска (или покрывают их воском). Далее дают воску застыть и тем самым получают восковую матрицу, на которой все углубления копируемого предмета будут выпуклостями. Затем на внутреннюю поверхность восковой матрицы наносят тонкий слой графита, проводящий электрический ток. Этот графитовый катод опускают в ванну (электролизер) с раствором сульфата меди; при этом анодом служит медь. В процессе электролиза медный анод растворяется, а на катоде осаждается медь. Так образуется точная медная копия предмета. Воск легко может быть удален с полученного предмета путем расплавления при нагревании.

К гальванотехнике относятся также другие виды электрохимической обработки поверхности металлов: электрополирование стали, оксидирование алюминия, магния. Последнее представляет собой анодную обработку металла, в ходе

которой определенным образом изменяется структура оксидной пленки на его поверхности. Это приводит к повышению коррозионной стойкости металла. Кроме того, металл приобретает при этом красивый внешний вид. Добавим, что в последнее время метод гальванопластики стали широко использовать для изготовления печатных радиотехнических схем.

Электролитическое выделение металла из раствора называется *электроэкстракцией*. Руда или обогащенная руда — концентрат — подвергается обработке определенными реагентами, в результате которой металл переходит в раствор. После очистки от примесей раствор направляют на электролиз. Металл выделяется на катоде и в большинстве случаев характеризуется высокой чистотой. Этим методом получают главным образом цинк, медь и кадмий.

Электролитическому рафинированию многие металлы (медь, никель, свинец, олово, серебро, золото) подвергают для удаления из них примесей и для перевода содержащихся в них компонентов в удобные для переработки продукты. Из металла, подлежащего очистке, отливают пластины и помещают их в качестве анодов в электролизер. При прохождении тока металл подвергается анодному растворению — переходит в виде катионов в раствор. Далее катионы металла разряжаются на катоде, образуя компактный осадок чистого металла. Содержащиеся в аноде примеси либо остаются нерастворенными, выпадая в виде анодного шлама, либо переходят в электролит, откуда периодически или непрерывно удаляются.

Металлические примеси, содержащиеся в неочищенной («черновой») меди, можно разделить на две группы:

- **Fe, Zn, Ni, Co.** Эти металлы имеют значительно более отрицательные электродные потенциалы, чем медь. Поэтому они анодно растворяются вместе с медью, но не осаждаются на катоде, а накапливаются в электролите. В связи с этим электролит периодически подвергают очистке;
- **Au, Ag, Pb, Sn.** Благородные металлы (Au, Ag) не претерпевают анодного растворения, а в ходе процесса оседают у анода, образуя вместе с другими примесями анодный шлам, который периодически извлекается. Олово же и свинец растворяются вместе с медью, но в электролите образуют малорастворимые соединения, выпадающие в осадок и также удаляемые.

11.10. Аккумуляторы

В гальванических элементах Даниэля — Якоби протекают практически необратимые реакции. Они предназначены для однократного использования (в один или несколько приемов). После разряда такие элементы к дальнейшей работе непригодны.

Существуют другие, вторичные химические источники тока — *аккумуляторы*, которые допускают многократное их использование. Они характеризуются обратимостью: после разрядки их работоспособность может быть восстановлена пропусканьем тока от внешнего источника в обратном направлении (эта стадия аналогична электролизу). Анод аккумулятора при разрядке служит катодом при зарядке. Наиболее распространены свинцовый (кислотный) и железо-никелевый (щелочной) аккумуляторы.

Свинцовый аккумулятор (рис. 11.8 и 11.9) состоит из двух перфорированных свинцовых пластин, одна из которых после зарядки заполнена губчатым свинцом (анод), а другая — оксидом свинца (IV) (катод). Электролитом служит 25–30%-ный раствор серной кислоты.

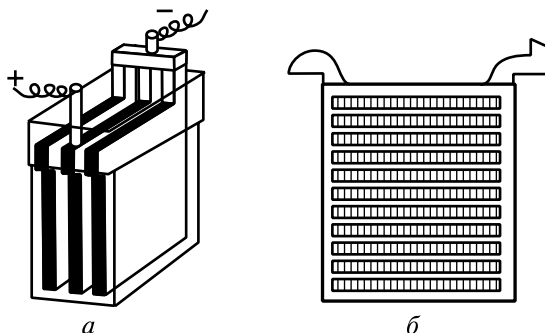
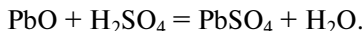


Рис. 11.8. Свинцовый аккумулятор: *а* — смонтированный аккумулятор; *б* — свинцовая пластина

Вначале, перед зарядкой, в свинцовые пластины вмазывается паста, содержащая оксид свинца (II). В результате взаимодействия последнего с серной кислотой на электродных пластинах образуется сульфат свинца:



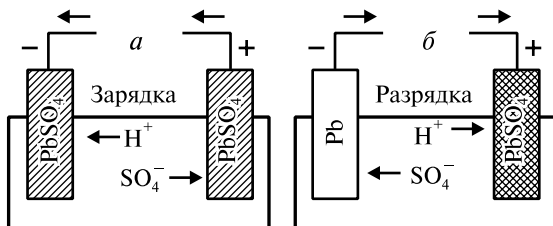
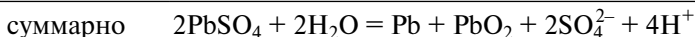
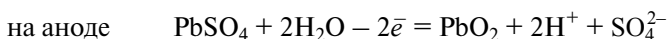
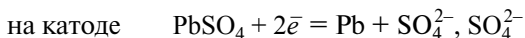


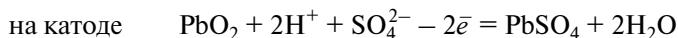
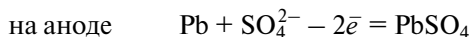
Рис. 11.9. Схема работы свинцового аккумулятора

Процесс зарядки аккумулятора может быть представлен уравнениями реакций:

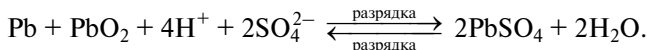


При зарядке из-за перенапряжения водорода на свинце он не выделяется, а происходит разряд катионов свинца.

Разрядка выражается другими уравнениями:



Процессы, протекающие при разрядке и зарядке аккумулятора, суммарно могут быть представлены одним обратимым уравнением:

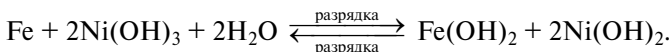


Очевидно, что при зарядке аккумулятора концентрация серной кислоты в нем увеличивается, а при разрядке — уменьшается. Зарядку и разрядку можно повторять много раз, поэтому аккумуляторы могут находиться в эксплуатации продолжительное время.

Электродвижущая сила свинцового аккумулятора с учетом стандартных электродных потенциалов

$$\begin{aligned} \text{ЭДС } E^\circ_{\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} / \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}} - E^\circ_{\text{PbSO}_4 / \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}} = \\ = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В.} \end{aligned}$$

В *железо-никелевом аккумуляторе* активной массой анода является губчатое железо, катода — гидроксид никеля $\text{Ni}(\text{OH})_3$, электролитом — 30%-ный раствор КОН. Процесс разрядки и зарядки можно выразить уравнением



ЭДС такого аккумулятора составляет 1,4 В. Он выгодно отличается от свинцового малой массой, простотой ухода и большим сроком службы.

Вопросы для самоконтроля

1. Укажите, какие из перечисленных реакций относятся к окислительно-восстановительным:

- а) $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$;
- б) $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$;
- в) $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{H}_3\text{N} + \text{HCl}$;
- г) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- д) $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Ответ: б, г, д.

2. В какой степени окисления должен находиться в своих соединениях фосфор: а) -3 ; б) $+5$; в) $+3$, чтобы эти соединения были способны к самоокислению-самовосстановлению?

Ответ: в.

3. Исходя из схем электронных переходов, составьте полные уравнения окислительно-восстановительных реакций:

- а) $\text{NO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$,
- б) $\text{KMnO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

При составлении уравнения реакции (б) используйте ионно-электронный метод.

4. Оловянные пластинки опущены в водные растворы следующих солей:

- а) KNO_3 ; б) MnCl_2 ; в) AgNO_3 ; г) CuSO_4 ; д) Ni_2SO_4 ;
- е) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. С какими солями олово будет реагировать?

Ответ: в, г, е.

5. Рассчитайте потенциал водородного электрода при рН 2. Для решения задачи следует использовать уравнение Нернста применительно к процессу $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$ и найти зависимость потенциала водородного электрода от концентрации ионов H^+ (рН). *Ответ:* $-0,118 \text{ В}$.

6. Гальванический элемент состоит из двух водородных электродов, один из которых — стандартный. В какой из перечисленных растворов необходимо погрузить другой электрод для получения максимальной ЭДС:

а) $0,2 \text{ М HNO}_3$; б) $0,2 \text{ М H}_2\text{SO}_4$; в) $0,2 \text{ М H}_2\text{S}$; г) $0,2 \text{ М HCN}$.

Ответ: а.

7. Сайрес Смит — герой романа Ж. Верна «Таинственный остров» — изготовил гальванический элемент, погрузив одну цинковую пластинку в раствор азотной кислоты HNO_3 , а другую — в раствор K_2CO_3 . Составьте схему этого элемента, если известно, что цинк хорошо растворяется в щелочах (при гидролизе K_2CO_3 получается KOH) с образованием цинкатионов ZnO_2^{2-} . Напишите уравнения электродных процессов, рассчитайте стандартную ЭДС.

Ответ: $E^\circ = 0,46 \text{ В}$.

8. В гальваническом элементе и в электролизере протекают окислительно-восстановительные процессы. Что общего в этих процессах и в чем различие?

9. Алюминий, как известно, широко применяется в военных технологиях. Его получают электролизом смеси Al_2O_3 и AlF_3 . Напишите, какие реакции протекают на катоде и аноде.

Глава 12

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

12.1. Понятие о коррозии, ее виды

Самопроизвольное разрушение металлических и других конструкционных материалов под химическим воздействием окружающей среды называется **коррозией** (от лат. *korrosio* — разъедание). Коррозия представляет собой гетерогенный окислительно-восстановительный процесс, протекающий на границе раздела фаз *металл — окружающая среда* (газ или жидкость). Металл окисляется, а компоненты окружающей среды восстанавливаются.

По механизму коррозионного процесса различают два основных вида коррозии — химическую и электрохимическую.

Химической коррозией называют разрушение металла в окружающей среде без возникновения электрического тока в системе. В этом случае металл взаимодействует с агрессивными сухими газами (газовая коррозия) или с жидкими неэлектролитами: нефтью, нефтепродуктами и пр. (коррозия в неэлектролитах).

Газовой коррозии подвергаются детали и узлы машин, работающие в атмосфере кислорода при высоких температурах, например лопатки газовых турбин, сопла авиационных и ракетных двигателей, элементы электронагревателей, арматура печей. Так, на железе уже при 250–300 °С появляется видимая

пленка оксидов. При 600 °С и выше поверхность металла покрывается слоем окалина, состоящей из оксидов железа различной степени окисления: FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃. Окалина не защищает железо от дальнейшего окисления, так как содержит трещины и поры, которые не могут препятствовать проникновению кислорода к металлу. Поэтому при нагревании железа свыше 800 °С скорость окисления его очень быстро растёт.

Другими агрессивными газами могут быть H₂S, SO₂, SO₃, галогены, CO, H₂, оксиды азота. В результате газовой коррозии образуются различные продукты. Практически наиболее важными из них являются оксиды металлов. У некоторых металлов соприкосновение с кислородом воздуха сильно замедляет процесс коррозии. Это происходит потому, что на поверхности металла образуется так называемая *защитная оксидная пленка*, которая препятствует проникновению к металлу как газов, так и жидкостей. Такой метал становится химически неактивным, он переходит в *пассивное состояние*, при котором резко замедляется коррозия. Например, концентрированная азотная кислота легко делает пассивным железо: на его поверхности образуется защитная пленка и железо не реагирует с концентрированной азотной кислотой. Защитная пленка всегда имеется на поверхности алюминия. Она не отстает при изгибе, проводит ток, плавится при 2 050 °С, тогда как алюминий — при 680 °С. Подобные пленки в сухом воздухе образуются также на Be, Cr, Zn, Ta и других металлах.

В случае рыхлой структуры оксидов (оксиды натрия, кальция, магния) кислород беспрепятственно продолжает поступать к поверхности раздела и коррозионный процесс протекает с высокой скоростью, почти не зависящей от толщины поверхностного слоя оксида. Примером коррозии в неэлектродитах может служить разрушение цилиндров двигателей внутреннего сгорания. В топливе содержатся примеси — сера и ее соединения, которые при сгорании превращаются в оксиды серы (IV) и (VI) — коррозионно-активные вещества. Именно они разрушают элементы реактивных двигателей — сопла и др.

Электрохимической коррозией называют разрушение металла в среде электролита с возникновением в системе электрического тока.

Электрохимическая коррозия — наиболее распространенный вид коррозии металлов. Ей подвержены изделия и соору-

жения, эксплуатируемые в самых разнообразных условиях: в речных, морских, почвенных и грунтовых водах, в растворах кислот, щелочей или солей, в атмосфере под адсорбированными пленками влаги и пр. Объектами коррозии могут быть корпуса морских и речных судов, подводные части гидротехнических сооружений. Весьма интенсивно разрушаются цистерны и трубопроводы для хранения и транспортировки кислот, а также других химических продуктов.

12.2. Факторы, определяющие интенсивность коррозии металлов

Поскольку многие металлические изделия являются элементами различных видов боевой техники, эксплуатируемой в самых неблагоприятных условиях окружающей среды, рассмотрим более подробно, какие факторы влияют на процесс коррозии.

Химический состав металла играет очень большую роль в процессах коррозии его в тех или иных условиях. Как известно, в настоящее время имеется целый ряд сплавов железа (нержавеющие стали, медистые стали и пр.), которые значительно лучше противостоят коррозии, чем чистое железо.

Структура металла в известной степени определяет устойчивость металла против коррозии. Сплавы с однородной структурой устойчивее против коррозии, чем с неоднородной. Например, сплавы, содержащие две твердые фазы (кристаллиты двух различных составов), менее устойчивы против коррозии, чем сплавы, представляющие однородные твердые растворы. Устойчивость нержавеющей сталей против коррозии определяется их однородной структурой (аустенитной), в свою очередь обеспечивающей прочность и однородность поверхностной оксидной пленки.

Состояние поверхности металла. Защитные пленки. Кажущаяся гладкой поверхность металла на самом деле покрыта бесчисленными микроскопическими выступами и впадинами, образованными неоднородностью структуры кристаллической решетки и дефектами в ней. На такой поверхности металла легче протекает адсорбция атомов кислорода из воздуха. Первой стадией этого процесса является образование адсорбированного слоя кислорода, покрывающего металл, а второй — окисление металла, превращающегося в оксид.

Наличие на поверхности металла плотной, хорошо сцепляющейся пленки оксида уменьшает интенсивность коррозии.

Химический состав и свойства среды, соприкасающейся с металлом, естественно, определяют особенности и интенсивность коррозии металла. При этом действие среды является специфическим по отношению к различным металлам и определяется ее взаимодействием с поверхностной пленкой. Искусственное увеличение толщины пленки с помощью окислителей уменьшает интенсивность коррозии. Неоднородность (многофазность) среды усиливает коррозию за счет образования гальванических пар между участками поверхности металла, находящимися в контакте с разными фазами. Поэтому в металлоконструкциях следует избегать контакта разных металлов.

Контакт в некоторых случаях обуславливает вторичные явления, интенсифицирующие коррозионный процесс (дифференциальная аэрация). В некоторых случаях в месте контакта металла с другим твердым телом концентрация ионов водорода среды иная, чем во всей среде. Различие в концентрациях ионов водорода обуславливает образование «местного» гальванического элемента.

Повышение температуры способствует интенсификации коррозии металла, так как при этом разрушается пассивирующая пленка. Внешнее проявление коррозии может быть самым различным (рис. 12.1).

Указанные разновидности коррозии не всегда можно четко разграничить. Часто, кроме глубоких язв, сосредоточенных на небольшой части поверхности, имеет место и общая коррозия и т. п. Местная коррозия, несмотря на меньшее общее количество окислившегося металла, более опасна, чем общая (равномерная) коррозия, так как может скорее привести к сквозному разрушению изделия.

12.3. Типы электрохимической коррозии

К распространенным случаям электрохимической коррозии относятся атмосферная, грунтовая и электрическая.

Атмосферная коррозия — это коррозия металлических конструкций и изделий в условиях влажного воздуха при обычной температуре. Поверхность металла покрывается пленкой воды, в которой растворен кислород. Особенностью атмосферной

коррозии является сильная зависимость ее скорости от толщины слоя влаги на поверхности металла, от степени увлажнения образовавшихся продуктов и от состояния поверхности (наличия трещин и шероховатостей, способствующих конденсации паров воды). Установлено, что темпы разрушения металлов возрастают при повышении содержания в воздухе оксидов серы, азота и углерода, а также копоти и пыли.

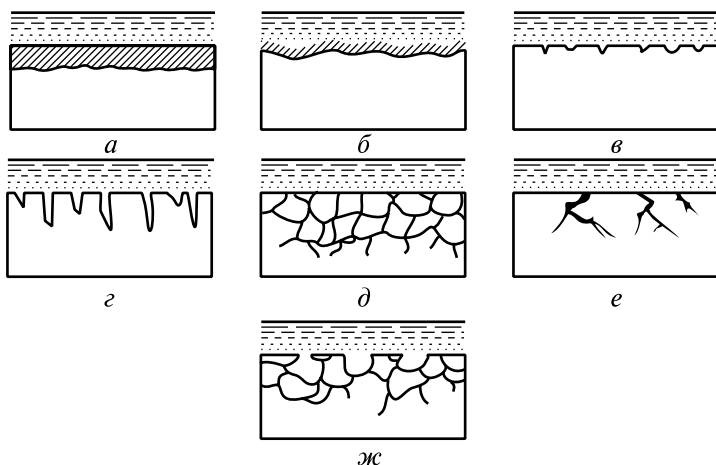


Рис. 12.1. Виды коррозии: *а* — равномерная; *б* — пятнами; *в* — точечная; *г* — питтинг; *д* — межкристаллитная; *е* — растрескивающая; *ж* — селективная

Грунтовая коррозия представляет опасность для подземных сооружений: металлических опор, свай, мачт электропередачи, трубопроводов, оболочек кабелей, металлических труб оросительных систем. В этом случае металлы соприкасаются с почвенным раствором или грунтовыми водами, содержащими кислород. Скорость коррозии зависит от состава грунтовых вод, а также от структуры, минералогического состава, степени увлажнения и электрической проводимости грунта. Особенно коррозионно активны подзолистые и болотные почвы с характерными для них кислой реакцией и избыточным увлажнением.

Электрическая коррозия вызывается блуждающими токами. Они исходят от электрифицированных железных дорог, метро, трамваев и различных установок, работающих на постоянном токе.

Механизм действия блуждающих токов показан на рис. 12.2. Электрический ток по воздушному проводу поступает в силовую установку локомотива от положительного полюса тяговой подстанции и возвращается по рельсам к отрицательному полюсу. Вследствие повышенного электрического сопротивления стыков рельсовые пути неоднородны, так что при прохождении тока формируются зоны с неодинаковым потенциалом — анодный и катодный участки. Достаточная проводимость грунта делает возможной утечку постоянного тока с анодного участка в землю и возвращение его в рельс на катодном участке (блуждание тока).

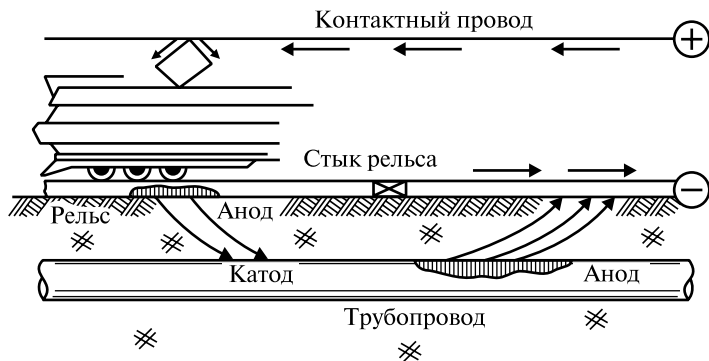


Рис. 12.2. Коррозия под действием блуждающих токов

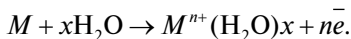
Если на пути движения блуждающего тока встретится трубопровод, обладающий меньшим сопротивлением, то ток входит в него (образуя катодный участок), проходит по нему некоторое расстояние, а затем выходит из трубопровода (образуя анодный участок) в грунт и направляется на катодный участок рельса. Коррозия обусловлена одновременным протеканием анодного (растворение рельса и трубопровода: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\bar{e}$) и катодного (водородная деполяризация: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$) про-

цессов. Блуждающие токи действуют в радиусе нескольких десятков километров и на всей этой территории могут нанести ущерб всем подземным сооружениям. Блуждающие токи от источников переменного тока вызывают слабую коррозию у подземных изделий из стали и сильную — у изделий из цветных металлов.

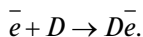
12.4. Механизм электрохимической коррозии

Теория коррозии рассматривает разрушение металлов в растворах электролитов как результат окислительно-восстановительного взаимодействия, которое складывается из двух самостоятельных и пространственно разделенных электродных процессов — анодного и катодного.

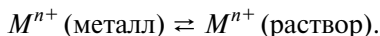
Анодный процесс — это переход металла в раствор в виде гидратированных ионов; при этом на поверхности металла остается эквивалентное число электронов:



Катодный процесс — ассимиляция (связывание) появившихся в металле избыточных электронов атомами, ионами или молекулами электролита, которые называются деполяризаторами (D):

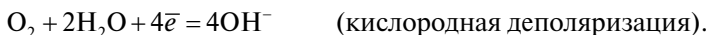
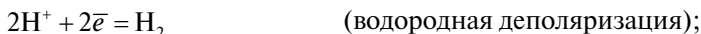


Без деполяризации анодный процесс, т. е. растворение металла, прекратился бы, как только сформировался двойной электрический слой и установилось динамическое равновесие на поверхности раздела фаз:



Наличие электронной проводимости у металла и ионной проводимости у электролитов позволяет протекать анодным и катодным процессам отдельно на разных участках металла. При этом потенциал анодного участка всегда должен иметь более отрицательное значение по сравнению с потенциалом катодного участка.

Важнейшими деполяризаторами служат ионы водорода (в кислой среде) и растворенный кислород (в нейтральной и щелочной средах). Восстановление их происходит согласно уравнениям:

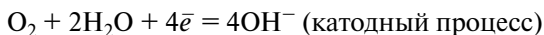


В случае электрохимической коррозии движущей силой процессов является возникновение на поверхности металла гальванических микроэлементов, каждый из которых состоит из участков с различными электродными потенциалами. Электрохимическая неоднородность поверхности обусловлена рядом факторов: неравномерным распределением остаточных деформаций в металле после термической и механической обработки, структурной неоднородностью защитных пленок, но чаще всего химической и структурной неоднородностью за счет включений разного рода. Применительно к железу и стали такими включениями могут быть примеси (вкрапления) другого металла, например медь, шлаки, зерна графита, оксиды железа и, наконец, углеродсодержащая фаза в виде цементита Fe_3C . В конечном итоге в металле возникает множество гальванических микроэлементов с электродами очень малых размеров.

На рисунке 12.3 показан механизм разрушения железной пластинки с поверхностным включением. В качестве электролита служит водопроводная или техническая вода, достаточно насыщенная кислородом воздуха. Такая система представляет собой гальванический элемент, во внутренней цепи которого железо ($\varphi_{\text{Fe}}^\circ = -0,44 \text{ В}$) является анодом, а включения — катодом; стандартные электродные потенциалы для примесной меди равны $+0,34 \text{ В}$, для цементита $-0,11 \text{ В}$, для шлаков и графита значения φ° находятся в положительной области. Атомы железа, оставляя на поверхности металла по два электрона, переходят в раствор:



Освободившиеся электроны движутся к более положительно заряженному участку поверхности металла — к включению. Здесь в присутствии кислорода происходит их ассимиляция



с подщелачиванием воды. Гидроксид-ионы образуют с ионами

Fe^{2+} гидроксид железа $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который затем окисляется в $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

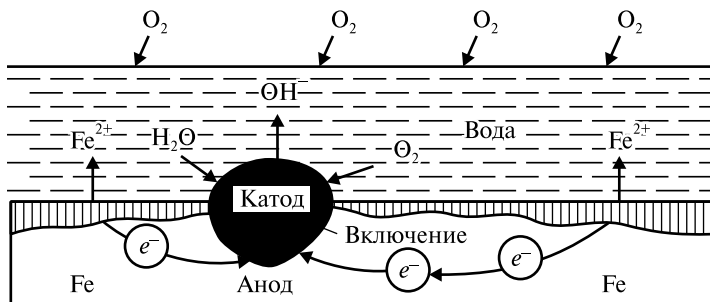
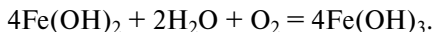


Рис. 12.3. Схема электрохимической коррозии железа

Последний отщепляет воду и переходит в соединение, соответствующее по химическому составу бурой ржавчине:



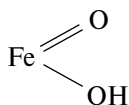
При погружении пластинки в другой электролит — соляную кислоту — анодный процесс остается прежним, а на катоде происходит водородная деполяризация: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2$.

Ионы железа переходят в раствор и с хлорид-ионами среды дают дихлорид железа.

Аналогично протекает электрохимическая коррозия и при контакте разнородных металлов, т. е. за счет гальванических элементов сравнительно больших размеров.

Рассмотрим более подробно широко распространенный процесс — ржавление железа. Оно, как известно, зависит от влажности воздуха. Однако при относительной влажности до 65% интенсивность коррозии сравнительно невелика, а выше 65% она очень резко возрастает, поэтому относительную влажность 65% называют критической относительной влажностью. При критической и более высокой влажности ржавчина, являясь гигроскопической, энергично притягивает и удерживает влагу.

Первоначально оранжево-желтая ржавчина имеет структуру геля, но постепенно происходит образование кристаллического оксид-гидроксида .



Кристаллизация начинается внутри слоя ржавчины, при этом внешняя оболочка геля, который в сухом состоянии очень хрупок, разрушается. Конечными продуктами процесса ржавления являются α - и γ -модификации $\text{FeO}(\text{OH})$ и Fe_3O_4 .

Окисление металлов на воздухе интенсифицируется при наличии примесей диоксида серы, диоксида углерода, галогенов, паров воды и кислот. При этом образуются на поверхности металла сульфаты (сульфиты или сульфиды), карбонаты и, возможно, гидроксиды, которые быстро разлагаются, давая вторичные оксиды, являющиеся более пористыми и менее защищающими металл от коррозии.

В ходе коррозии большую роль играет контакт металла с другими металлами или вообще твердыми телами, например присутствие пыли на поверхности металла. В пыльном воздухе коррозия идет значительно интенсивнее, чем в чистом от пыли.

Таким образом, при электрохимической коррозии (причем как в случае контакта разнородных металлов, так и в случае образования микроорганических элементов на поверхности одного металла) поток электронов направлен от более активного металла к менее активному (проводнику), и коррозии подвергается более активный металл. При этом скорость коррозии тем выше, чем дальше стоят друг от друга в ряду стандартных электродных потенциалов металлы, из которых образовался гальванический элемент (гальваническая пара).

Однако важно подчеркнуть, что коррозии подвержены и совершенно чистые металлы. Так, например, при больших значениях pH растворяется алюминий и практически не растворяется железо. Вследствие амфотерности $\text{Zn}(\text{OH})_2$ коррозия цинка возрастает при отклонении pH от 7 в обе стороны (кислую или щелочную). Даже золото, чрезвычайно стойкое в обычных условиях, легко окисляется в растворе цианида калия KCN вследствие образования комплексных соединений. Это явление используют для извлечения золота из пород, его

содержащих. Идеально коррозионно-стойких металлов не обнаружено.

В заключение отметим, что на скорость коррозии влияет и характер раствора электролита. Так, чем выше кислотность последнего, а также чем больше содержание в нем окислителей, тем быстрее идет коррозия. Существенно возрастает коррозия с ростом температуры.

12.5. Особенности коррозии периодически смачиваемых металлоконструкций

Существует широкий спектр инженерных сооружений и металлоконструкций, которые контактируют с водой или работают в условиях повышенной влажности. К ним относятся гидроэлектростанции, судоходные шлюзы, рыбоходные и рыбозащитные сооружения, подводные части морских и речных судов, причалы, пирсы, морские вышки и платформы и т. п. Интенсивная коррозия гидротехнических металлоконструкций заставляет производить трудоемкий и дорогостоящий ремонт их через 2–4 года.

Развитие процесса разрушения металлов на различных гидросооружениях во многом зависит от условий эксплуатации последних. Часть конструкций — шлюзовые ворота, затворы, очистные решетки и другие — подвергаются в ходе работы периодическому смачиванию водой. Аналогичный режим эксплуатации характерен и для трубчатых оросительных сетей, дождевальных машин и установок, водопроводных сетей.

Экспериментально установлено, что периодически смачиваемые конструкции разрушаются намного быстрее, чем конструкции, погруженные в воду на длительное время. При извлечении металла из воды резко облегчается доступ кислорода к его поверхности вследствие уменьшения толщины диффузионного слоя и катодная реакция — кислородная деполяризация — значительно ускоряется. Наибольшая скорость коррозии наблюдается при толщине пленки воды 120–80 мкм. При полном высыхании этот процесс замедляется.

Неравномерность поступления кислорода к отдельным частям металлоконструкций, погруженных в воду, приводит к образованию анодных и катодных участков на поверхности металла. Участок с более легким доступом кислорода (лучше аэрируемый) становится катодом. Плохо проваренные, неплотные

швы, закрытые узкие полости (карманы), куда затруднен доступ кислорода, образуют анодные участки, на которых происходит интенсивное растворение металла.

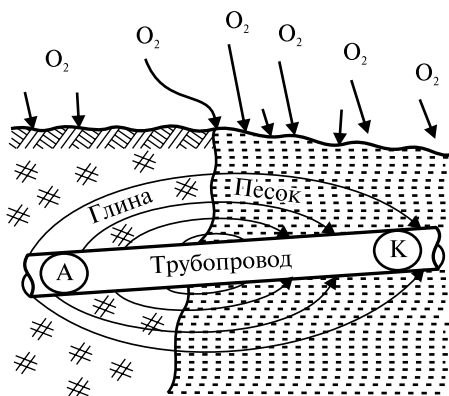


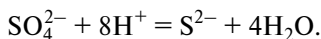
Рис. 12.4. Возникновение макрогальванического коррозионного элемента (стрелками показано направление электрического тока во влажном грунте)

Условия диффузии кислорода к поверхности металла часто оказываются тем фактором, который определяет скорость коррозии и подземных сооружений, в частности трубопроводов как основного элемента оросительной и водопроводной сети. Грунтовая коррозия в этом случае может быть обусловлена не только высокой кислотностью грунта, но и неодинаковой проницаемостью последнего по отношению к кислороду воздуха. Плотные глинистые грунты, а также грунты с повышенной влажностью аэрируются хуже, чем песчаные или менее влажные. В условиях затрудненного доступа воздуха находятся также трубопроводы, проложенные под шоссейными и асфальтированными дорогами.

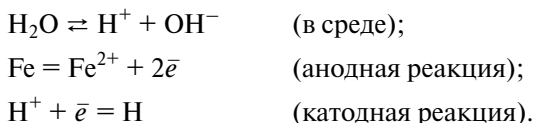
Поэтому когда один и тот же трубопровод оказывается в разных грунтах или когда он пересекает дороги, из двух отдельных участков его формируется гальванический элемент большого размера с определенной разностью электродных потенциалов. Благодаря хорошей электрической проводимости грунта (или почвы), между такими участками начинает протекать ток, т. е. происходит коррозионный процесс (рис. 12.4).

Коррозия металлических конструкций и в грунтах, и в природных водах нередко осложняется жизнедеятельностью микроорганизмов, в частности сульфатредуцирующих бактерий. Для развития последних (как отмечалось в гл. 2) необходимо наличие сульфатов и отсутствие кислорода (что характерно, например, для плохо аэрируемых заболоченных почв и грунтов).

Сульфатредукция протекает с участием водорода:

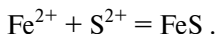


Источником водорода могут стать локальные гальванические элементы, вызывающие коррозию с водородной деполяризацией:



Непрерывное удаление водорода с поверхности металла и ассимиляция его в сульфатредуцирующей стадии процесса интенсифицирует электрохимическую коррозию в присутствии бактерий (микробиологическую коррозию).

Появившиеся ионы Fe^{2+} связываются в малорастворимый сульфид железа:



Сульфид железа при контакте с железом образует новую гальваническую пару Fe/FeS, в которой железо служит анодом и, следовательно, подвергается усиленной коррозии.

12.6. Защита от коррозии

Масштабы потерь от коррозии очень велики. Согласно оценкам специалистов, Россия ежегодно теряет в результате коррозии 5–7 млн т металла. Кроме того, под влиянием коррозии разрушаются изделия из металла, детали механизмов и машин, преждевременно выходит из строя различное оборудование. Причем общие затраты на ремонт и замену вышедших из строя отдельных узлов и аппаратов неизмеримо выше стоимости разрушенного металла. Поэтому борьба с коррозией является одной из важнейших технических проблем в народном хозяйстве, актуальна она и в оборонном комплексе.

В настоящее время применяют различные способы защиты металлов от коррозии с учетом характера агрессивных сред и условий эксплуатации металлоконструкций.

Меры защиты от коррозии предусматриваются еще в ходе проектирования металлических конструкций и при их изготовлении. Так, металлические изделия должны быть без трещин и хорошо отшлифованы; в этом случае влага не будет задерживаться и это увеличит их коррозионную стойкость.

Легирование. С целью защиты металлов и сплавов от коррозии при высоких температурах их легируют поверхностно или объемно другими металлами. В частности, никель или хром, добавленные к стали в качестве легирующих добавок, при высокой температуре диффундируют к её поверхности, образуя оксидный слой, который характеризуется значительно большей устойчивостью, чем оксид хрома (III) на чистом хrome. Распространено поверхностное легирование, т. е. насыщение поверхности сплава металлом (реже неметаллом), образующим прочный оксидный слой (алюминием, хромом и т. д.). При этом насыщение производят вакуумным напылением или путем наплавки легирующего компонента. В дальнейшем изделие обязательно подвергают термообработке. При этом в ряде случаев образуются **интерметаллиды**. Так, при насыщении поверхности молибдена кремнием и последующей обработке изделия образуется интерметаллид MoSi_2 , преграждающий доступ воздуха к изделию.

Из химически стойких сплавов наиболее широкое применение имеют нержавеющие стали, в состав которых входит до 18% хрома и до 10% никеля.

С целью защиты металлических изделий от коррозии в процессе эксплуатации применяют следующие способы:

1. *Изделия смазывают неокисляющимися маслами.* Они хорошо смачивают металл при повышенной температуре в жидком виде, а при застывании образуют на поверхности слой, который изолирует металлическую поверхность от окружающей среды, для более надежной защиты металлов от коррозии в состав смазок вводят **ингибиторы** (см. ниже).

2. *На поверхность металла наносят раствор высокомолекулярных соединений в низкокипящем растворителе.* После испарения растворителя на поверхности металла остается полимерная пленка, которая преграждает доступ окислителей к металлу.

3. *Металлическую поверхность окрашивают раствором пигмента (красящего вещества) в олифе (частично окисленном растительном масле).* Тонкий слой олифы быстро окисляется кислородом воздуха, что приводит к образованию плотной пленки на металле.

4. *На поверхности металла создают слой оксида, который препятствует диффузии кислорода воздуха. Процесс оксидирования можно осуществлять термическим, химическим и электрохимическим способами.*

В случае *термического метода* изделие подвергают воздействию высокой температуры: вследствие окисления металла образуется защитная пленка оксида, правда, при этом наблюдается деформация (коробление) деталей. Из-за этого термический метод применяют редко.

При *химическом методе* процесс оксидирования проводят при более низких температурах действием на металлическое изделие подходящими окислителями. Приведем для примера метод воронения стали. Обезжиренную и очищенную от оксидных пленок стальную деталь помещают в ванну со смесью растворов — 800 г/л NaOH, 50 г/л NaNO_3 и 200 г/л NaNO_2 , нагретую до 140 °С. Нитрат и нитрит натрия окисляют деталь. Процесс образования защитной пленки заканчивается через 20–90 мин. После этого изделие промывают в проточной воде и натирают маслом. Обработанная таким путем сталь называется *вороненой*. Этот метод используют при производстве стрелкового оружия.

Помимо оксидирования, позволяющего образовать на поверхности металла защитный слой оксидов (например, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 и др.), применяют *фосфатирование* — отложение слоя солей $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$. Так устраняют, а точнее, преобразуют возникшую ржавчину обработкой поврежденного коррозией участка концентрированной ортофосфорной кислотой H_3PO_4 .

5. *Наносят металлические защитные покрытия.* Для этого используют металлы, на поверхности которых при действии воздуха или других окислителей образуется устойчивая защитная пленка (Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni), или металлы, пассивные в химическом отношении (Au, Ag, Cu). Металлические покрытия наносят двумя методами: высокотемпературным и электрохимическим.

Высокотемпературный метод используют для нанесения покрытий из легкоплавких металлов на металлы с более

высокими температурами плавления. Так, с целью нанесения защитного металлического покрытия на стальной лист его погружают в расплавленный металл (и вынимают также) через слой флюса или масла, который закрывает поверхность жидкого металла (Sn, Zn, Pb), чтобы поверхность сразу не окислилась. Цинк и олово хорошо смачивают сталь, а к свинцу добавляют немного олова, так как свинец плохо смачивает стальную поверхность.

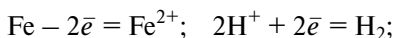
Электрохимический метод состоит в том, что ванну, наполненную водным раствором соли осаждаемого металла (например, NiSO_4), помещают в качестве катода — изделие. При пропускании постоянного электрического тока через раствор соли на изделии осаждается слой металла (Ni). Анод растворяется. Благодаря этому методу можно получить равномерный защитный слой любой толщины из металлов Al, Zn, Sn, Cr, Pb, Ni, Au, Ag и других.

Покрытие называется *анодным*, если потенциал покрытия более отрицателен, чем защищаемого металла, а если потенциал покрытия более положителен, — *катодным*. Например, железо покрыто цинком — покрытие анодное, поскольку $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ В}$, $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0,440 \text{ В}$; железо покрыто оловом — катодное покрытие, так как $\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0$ меньше $\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136 \text{ В}$.

Рассмотрим, к каким результатам приводит покрытие одних металлов другими. Пока защищающий слой металла сплошной, не нарушен, изделие ведет себя так, как если бы оно целиком состояло из защищающего металла. Но с появлением царапины в защитном слое создаются условия, благоприятствующие коррозии. Процесс коррозии будет протекать различно в зависимости от относительного положения обоих металлов в ряду напряжений.

Разберем два случая коррозии: а) луженого железа, т. е. покрытого оловом, и б) железа оцинкованного.

В первом случае при нарушении целостности защитного слоя и соприкосновении с влагой обнаженного металла образуется гальваническая пара, в которой катодом служит олово, а анодом — железо (рис. 12.5, а). Поток электронов идет от железа к олову, здесь разряжаются ионы H^+ , железо разрушается, отдавая свои ионы в раствор:



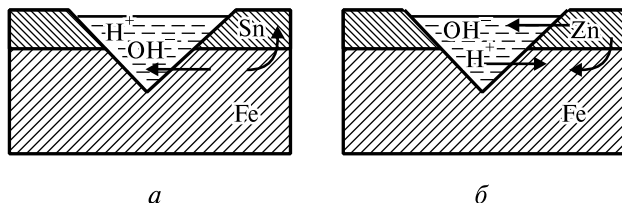
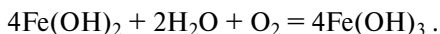
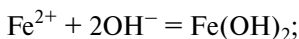
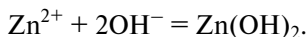
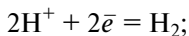
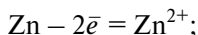
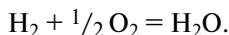


Рис. 12.5. Коррозия луженого (а) и оцинкованного (б) листа железа

Во втором случае роль анода выполняет цинк, он разрушается, отдавая свои ионы в раствор, а ржавление железа задерживается (рис. 12.5, б):



Выделяющийся водород окисляется кислородом воздуха, образуя воду:



Отсюда ясно, что для защиты от коррозии целесообразно покрывать поверхность металла слоем более активного металла. На практике чаще всего приходится иметь дело с защитой железа. Железо в целях защиты от коррозии, кроме цинка, покрывают кадмием, алюминием. Из менее активных металлов для покрытия железа применяют олово, медь, хром, никель, свинец. В качестве декоративных покрытий применяют серебро или золото. В последнее время для защиты металла стали широко применять пленки из полимеров типа полиэтилена, полихлорвинила, которые наносятся на металл при помощи специальной газовой горелки.

Очень хорошим видом защиты металлов от коррозии является **эмалирование**. Это электрохимический процесс покрытия металлических, керамических и стеклянных изделий эмалями (легкоплавкими цветными стеклами). Эмали наносят

на защищаемую поверхность изделия и закрепляют обжигом. Эмаль не поддается действию не только кислорода и воды, но даже сильных кислот и щелочей. К сожалению, эмаль весьма хрупка и при ударе и быстрой смене температур довольно легко трескается.

Протекторная защита и электрозащита. Они относятся к электрохимическим приемам защиты изделий и конструкций. С этой целью на металлическое изделие налагают отрицательный потенциал, больший, чем развивает при работе коррозионной пары более активный металл. Это осуществляют методами протектора и внешнего потенциала.

Метод протектора состоит в следующем (рис. 12.6).

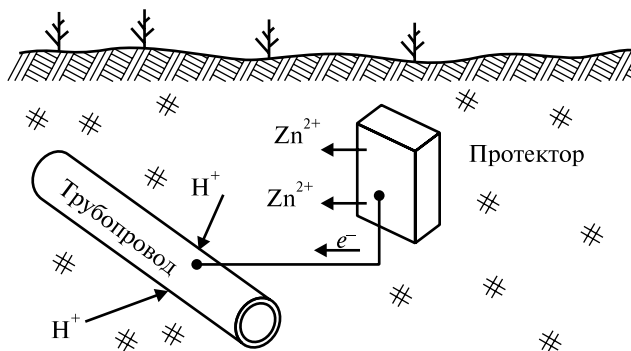


Рис 12.6. Схема протекторной защиты подземного трубопровода

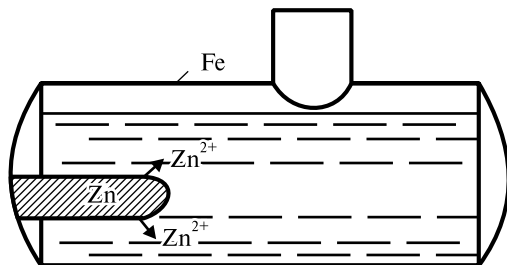


Рис. 12.7. Протекторная защита стальной емкости от коррозии

К изделию, которое подвергается электрохимической коррозии (трубопроводу), подключают деталь-протектор из более активного металла или сплава (например, цинка, магния или их сплавов с более отрицательным электродным потенциалом, чем потенциал металла защищаемой конструкции). Соединенный электрическим проводником с конструкцией протектор в процессе эксплуатации разрушается, предохраняя последнюю от коррозии. Например, бронзовый подшипник и шейка вала гребного винта корабля создают коррозионную пару; разрушаться будет поверхность вала, что грозит потерей винта со всеми последствиями. Если же прикрепить к корпусу судна цинковую пластину, то разрушаться будет пластина, а не вал. Аналогичным образом можно предохранить от разрушения стальные емкости, содержащие опасные для человека и окружающей природной среды вещества (рис. 12.7).

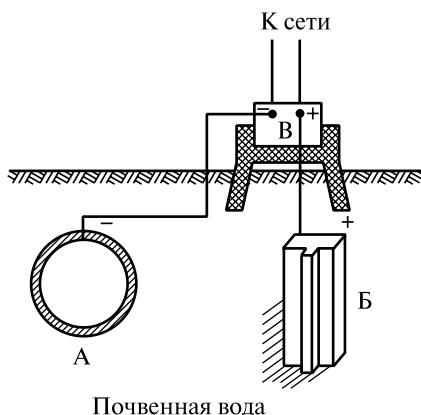


Рис. 12.8. Схема электрозащиты

Катодная защита (электрозащита) отличается от протекторной тем (рис. 12.8), что защищаемую конструкцию, например подземный трубопровод А, искусственно делают катодом, присоединяя ее к внешнему источнику тока В. В ту же среду помещают кусок старого металла (рельс, балка) Б, присоединяемый к аноду внешнего источника постоянного тока В.

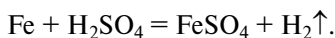
Поддерживая постоянное оптимальное напряжение, которое специально подбирают для каждого случая, предохраняют конструкцию от коррозии.

Описанные способы применяют для защиты от коррозии подземных водопроводных сетей, а также гидротехнических металлоконструкций (затворов, шлюзовых ворот, водоводов, сороудерживающих решеток и др.).

Электрозащита имеет преимущество перед протекторной защитой: радиус действия первой около 2 000 м, второй — около 50 м.

Воздействие на агрессивную среду. С целью замедления коррозии металла в агрессивную среду вводят вещества, называемые *ингибиторами* коррозии. Ингибиторы бывают неорганические (силикаты, нитраты, хроматы, фосфаты) и органические (формальдегид, уротропин, различные эфиры моно- и дикарбоновых кислот и др.). Защитное действие этих веществ связано либо с окислением поверхности металлов (хроматы, нитриты), либо с образованием пленки труднорастворимого продукта (фосфаты), либо с адсорбционными явлениями (органические соединения). При этом ингибиторы чаще всего изменяют потенциал металла (пассивируют) в растворе электролита, приближая его к потенциалу малоактивных металлов. Ингибиторы коррозии используются при хранении и перевозке минеральных кислот, при консервации сезонно эксплуатируемых дождевальных агрегатов и т. п.

Защитное действие ингибиторов можно уяснить из следующего опыта. В пробирку с 20%-ным раствором серной кислоты опускают стальную пластинку — выделяется водород по реакции



В другую пробирку с таким же раствором опускают такую же стальную пластинку и добавляют таблетку уротропина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). Скорость растворения пластинки замедляется.

Характер воздействия на агрессивную среду может быть иным. Например, при борьбе с коррозией подземных сооружений среду, т. е. агрессивный грунт, химически нейтрализуют и частично заменяют на менее агрессивный или на специальную засыпку. При этом одновременно решаются вопросы защиты от микробиологической коррозии. Так, хорошая гравийная изоляция вокруг труб в грунте обеспечивает доступ

кислорода и поэтому тормозит развитие сульфатредуцирующих бактерий.

Надежным приемом в борьбе с микробиологической коррозией является использование бактерицидов — химических средств уничтожения бактерий. Их добавляют в цикл оборотного водоснабжения или ими обрабатывают грунт в местах прокладки трубопроводов и других подземных металлоконструкций. К наиболее распространенным бактерицидам относятся сульфат меди, хлор, формальдегид, металло- и сероорганические соединения.

Рассмотрим также некоторые приемы снижения агрессивности водных сред. Последняя зависит в значительной степени от растворенных в них кислорода и диоксида углерода, удаление которых является одним из методов борьбы с коррозией железа, стали, меди, латуни, цинка, свинца. Физическое удаление указанных газов достигается нагревом воды при пониженном давлении или продувкой инертным газом, пропусканьем через слой железных или стальных стружек, обработкой восстановителем (сульфатом натрия, гидразином). В энергетике и некоторых отраслях техники воду освобождают также от стимуляторов локальной коррозии, например, хлоридов.

Вопросы для самоконтроля

1. В атмосфере водорода сталь быстро теряет прочность за счет восстановления зерен цементита (обезуглероживание стали): $\text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2 = 3\text{Fe} + \text{CH}_4$.

К какому типу коррозии можно отнести этот процесс?

2. Известно, что поверхностные слои воды всегда содержат больше кислорода, чем внутренние. Рассмотрите коррозию стальной пластинки под каплей воды. Объясните, почему после высыхания капли в ее центре появляется довольно глубокое пятно ржавчины? Какая часть смоченной пластинки окажется анодом, а какая — катодом?

3. Оцените возможную причину коррозии цистерны с горячей водой, если температура в нижней ее части составляет, например, 60, а в верхней — 90 °С.

4. Подземный трубопровод пересекает магистральный канал оросительной системы, пролегая по его дну. Оцените возможность электрохимической коррозии исходя из различных условий аэрации трубопровода. Составьте схему макрогальванического

коррозионного элемента, укажите анодный и катодный участки.

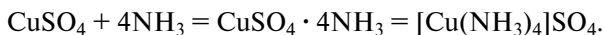
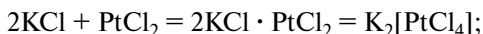
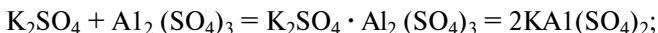
5. Для предохранения трубопроводов и других подземных сооружений от грунтовой коррозии широко используют в качестве протекторов цинк и магний. Почему в этих случаях редко применяют алюминий, хотя он более активен, чем цинк?

Глава 13

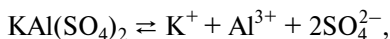
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

13.1. Общие понятия

Существует множество веществ, образованных в результате соединения нейтральных молекул без возникновения новых связующих электронных пар. Например:



Эти молекулярные соединения способны диссоциировать, причем одни из них — на относительно простые ионы, например:



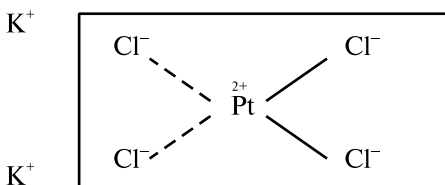
другие — на сложные, или комплексные, ионы, например:



Такие молекулярные соединения, включающие в свой состав комплексные ионы, называются **комплексными**.

Строение комплексных соединений не вписывается в обычные представления о химической связи. Для объяснения причины их образования швейцарский ученый **А. Вернер** (1893) ввел понятие о главной валентности, образованной за счет ионной или ковалентной связи, и побочной — ковалентной

связи, возникшей по донорно-акцепторному механизму (см. гл. 4). Тогда в процессе образования молекулы $K_2[PtCl_4]$ ион платины за счет своей главной валентности (II) присоединяет два хлорид-иона, а за счет побочной — дополнительно еще два. Это можно изобразить схемой



Здесь главная валентность обозначена сплошной, а побочная — пунктирной линией. Ионы платины и хлора составляют *внутреннюю сферу* комплекса, за ее пределами расположена *внешняя сфера* из двух ионов калия.

Важно подчеркнуть, что у комплексных соединений имеется хотя бы одна ковалентная связь на основе донорно-акцепторного механизма. От комплексных соединений следует отличать так называемые двойные соли, являющиеся довольно распространенными соединениями.

Двойными солями называются продукты замещения атомов водорода в кислотах на два различных катиона. К ним относятся, например, соль Мора $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$, алюмонатриевые квасцы $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ и другие. Как видно, обозначают их иначе, чем комплексные соединения, а именно — как соединения молекул.

13.2. Основные положения координационной теории

С современной точки зрения, комплексные соединения образуются при взаимодействии центрального положительно заряженного иона (реже атома), называемого *комплексобразователем*, и координирующихся вокруг него и составляющих *внутреннюю сферу* комплекса *лигандов*. Ионы, не вошедшие во *внутреннюю сферу*, составляют *внешнюю сферу*. Для удобства при написании формул комплексных соединений *внутренняя сфера* отделяется от *внешней* квадратными скобками.

Комплексобразователями могут быть (кроме положительно заряженных ионов металлов) нейтральные атомы

металлов — элементов, атомы которых застраивают d -подуровень (Fe, Cr, In и др.); атомы неметаллов с различной положительной степенью окисления (Si^{4+} , P^{5+} , S^{6+} и др.) и реже — отрицательные ионы (I^- , S^{2-} и др.).

Лигандами являются отрицательно заряженные ионы, например: Cl^- , OH^- , F^- , NO_2^- ; полярные молекулы H_2O , NH_3 , CO , NO и другие; неполярные, но легко поляризующиеся молекулы.

Число лигандов, удерживаемых комплексообразователем, называют *координационным числом*. В молекуле $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ оно равно 4. Ниже приводятся значения координационных чисел для некоторых ионов-комплексобразователей. Часто они имеют значения 4 и 6.

Лиганды различаются своей *дентатностью*, или координационной емкостью. Она измеряется числом атомов в лиганде, которыми он связан с центральным ионом. Монодентатный лиганд связан с комплексообразователем только одним из своих атомов. Например, ионы CN^- , NO_2^- , молекулы NH_3 — монодентатные лиганды; ионы CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ — бидентатные. Бывают три- и более дентатные лиганды (полидентатные лиганды).

Координационное число	Комплексообразователь
2	Ag^+ , Au^+ , Cu^+
4	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Au^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+}
6	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Pt^{4+} , Pb^{4+}
8	Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}

Заряд комплексного иона равен алгебраической сумме зарядов составляющих его простых ионов. Например, заряд иона $[\text{PtCl}_6]$ равен $+4 + (-6) = -2$. Формула его, следовательно, $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Входящие в состав комплекса электронейтральные молекулы не влияют на величину его заряда, их можно не учитывать при определении заряда комплексных ионов. В целом комплексные соединения электронейтральны.

Нейтральные молекулы или анионы внутренней сферы комплексного соединения могут быть последовательно замещены другими молекулами или анионами. Например, путем замещения

молекул аммиака в соединении $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ионами NO_2^- получают следующие комплексы: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $\text{K}_2[\text{Cr}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]$. При таком замещении постепенно изменяется и заряд комплексного иона, понижаясь от +3 у иона $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ до -3 у иона $[\text{Cr}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$.

13.3. Основные типы и номенклатура комплексных соединений

При классификации комплексных соединений обычно исходят из природы лигандов.

Аммиакаты. В этих комплексах лигандами являются молекулы аммиака, например $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Лигандами могут служить и молекулы аминов: CH_3NH_2 (метиламин), $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ (этиламин) и другие. Такие комплексы носят название *аминаты*.

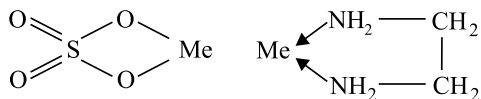
Аквакомплексы. Это соединения, в которых лигандом выступает вода: $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ и другие. Некоторые из аквакомплексов в кристаллическом состоянии способны удерживать и кристаллизационную воду, например: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Поскольку кристаллизационная вода не входит в состав внутренней сферы, она связана не так прочно, как координированная, легко отщепляется при нагревании.

Ранее указывалось, что ион водорода в водном растворе существует в виде иона гидроксония $[\text{H}_3\text{O}]^+$. При этом между протоном и молекулой воды, ориентированной к нему отрицательно заряженным концом диполя, возникает донорно-акцепторная связь, поэтому гидроксоний может быть записан как комплексный ион $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})]^+$. Известно, что процесс гидратации в водном растворе идет дальше и приводит к образованию ионов $[\text{H}_5\text{O}_2]^+$, $[\text{H}_9\text{O}_4]^+$, которые можно записать соответственно в виде $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ и $[\text{H}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$.

Ацидокомплексы. Лигандами служат кислотные остатки-анионы. К ним относятся комплексные кислоты ($\text{H}_2[\text{SiF}_6]$), кислородсодержащие кислоты ($\text{H}_2[\text{SO}_4]$, $\text{H}[\text{ClO}_4]$), гидроксокомплексы ($\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$).

Полигалогениды. Это комплексные соединения, у которых комплексообразователем служит ион галогена, а лигандами — молекулы галогена. Примером может быть соединение $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]$.

Циклические или хелатные (клешневидные) комплексы. Соединения этого типа содержат во внутренней сфере би- или полидентатный лиганд, который, подобно клешням рака, как бы охватывает комплексообразователь:



В этих комплексах символом Me обозначен атом металла, а стрелкой показана донорно-акцепторная связь.

Хелатные соединения отличаются повышенной прочностью, поскольку комплексообразователь в них «блокирован» циклическим лигандом.

Рассмотренные типы комплексных соединений содержат один центральный атом, т. е. являются *одноядерными*. Часто встречаются комплексы, содержащие два или несколько центральных атомов одного и того же или разных элементов. Такие соединения называются *полиядерными* комплексами. Несколько центральных атомов в них связываются с помощью так называемых «мостиковых» атомов или групп атомов. Роль таких «мостиков» могут играть, например, OH^- , O_2^{2-} , O^{2-} , S^{2-} , Cl^- , NH_2^- , SO_4^{2-} . Мостиковые лиганды координируются к двум центральным атомам (принадлежат одновременно двум внутренним сферам) и менее реакционноспособны, нежели обычные лиганды. Наиболее часто многоядерные комплексы встречаются среди октаэдрических аммиакатов и аминов металлов. Ниже приведен пример связи между октаэдрами через один мостик:



Встречается огромное число химических соединений, в молекулах которых содержится безмостиковая связь металл — металл. Такие соединения содержат группировки из двух и большего числа непосредственно связанных друг с другом атомов *d*-элементов. Примером может служить каломель Hg_2Cl_2 ; ее структура $\text{Cl} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Cl}$. Комплексные соединения, молекулы которых содержат такие безмостиковые связи, называются *кластерами* (от англ. — рой, скопление).

Большой интерес вызывает в настоящее время класс своеобразных веществ — *клатратов*. Они представляют собой частный случай обширной группы веществ — соединений включения. Особенность их состоит в том, что одно вещество (матрица или, образно, — хозяин) в своих внутренних каналах, прослойках или же в замкнутых полостях (их размеры не превышают нескольких нанометров) содержит отдельные атомы инертных элементов или же относительно небольшие молекулы другого вещества «гостя». Наиболее важным веществом — матрицей — является вода. Кроме нее соединения включения могут образовывать мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ и другие. Среди наиболее важных веществ — «гостей» — Ar , Kr , Xe , CH_4 , Cl_2 , H_2S , Br_2 . Образование клатратов зависит от размеров и формы полостей в структуре матрицы и, естественно, от формы и размеров частиц «гостя». Главную роль в связях между «хозяином» и «гостем» играют силы Ван-дер-Ваальса, точнее дисперсионное взаимодействие.

Клатраты в природе часто являются естественными хранилищами газов. Так, в районах вечной мерзлоты на значительной глубине содержатся огромные запасы (триллионы кубических метров) твердых гидратов метана — перспективного топлива в будущем.

Номенклатура основных типов комплексных ионов основана на рекомендациях Международного союза теоретической и прикладной химии.

Прежде всего необходимо определиться, является ли комплексный ион анионом или катионом.

Название комплексного аниона начинают с состава внутренней сферы. В последней вначале называют анионы, причем к их латинскому названию прибавляют окончание «о»:

OH^- — гидроксо-, I^- — иодо-, F^- — фторо-, HS^- — гидротио-, NO_3^- — нитрато-, S^{2-} — тио-, NO_2^- — нитрито-, PO_4^{3-} — фосфато-, Cl^- — хлоро-.

Далее называют нейтральные лиганды, входящие в комплекс. При этом аммиак называют **аммин** (его называют первым), воду — **аква** (после аммиака). Число лигандов называют греческими числительными: 1 — моно, 2 — ди, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента, 6 — гекса. Затем называют комплексобразователь, для чего используют корень его латинского названия и окончание **-ат**, далее римскими цифрами указывают (в скобках) степень окисления комплексобразователя. По-

сле обозначения состава внутренней сферы называют катион внешней сферы в родительном падеже. Если комплексное соединение является неэлектролитом, степень окисления центрального атома не приводят, поскольку она определяется исходя из электронейтральности всего комплекса. Приведем примеры:

- $K_3[Fe(CN)_6]$ — гексацианоферрат (III) калия,
- $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$ — триамминтринитрокобальт,
- $K[Fe(NH_3)_2(CN)_4]$ — тетрацианоdiamминферрат (III) калия.

Если центральный атом входит в состав катиона, то используют русское название элемента и в скобках указывают степень его окисления: $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — сульфат тетраамминмеди (II), $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ — хлорид дихлоротетраамминплатины (IV).

13.4. Природа химической связи в комплексных соединениях

Вопрос о химической связи является центральным для координационной химии, поскольку именно ею определяются свойства комплексных соединений.

Наиболее простая причина возникновения комплексных соединений — электростатическое притяжение между заряженным центральным ионом и ионами противоположного знака или дипольными молекулами, т. е. ионная связь (В. Коссель и А. Магнус). Одновременно могут действовать и силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными лигандами или (в случае полярных молекул лигандов) между одинаково ориентированными молекулами лигандов. При этом образуется устойчивая группировка атомов или ионов, характеризующаяся минимальной потенциальной энергией.

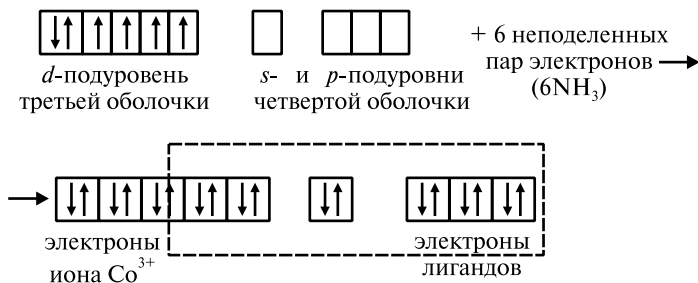
Возможности рассмотренной теории можно расширить, если принять во внимание возникновение диполей или увеличение полярности соединений и ионов, когда они попадают в поле других ионов. Тем не менее электростатическая теория, при всей ее простоте и наглядности, даже с привлечением представлений о поляризации дает только качественное объяснение образования связи.

Шагом вперед явилось создание **теории кристаллического поля** (ТКП), которая уже использовала достижения квантовой

механики. Кроме простого электростатического вклада в энергию взаимодействия она учитывает энергетическое состояние электронов комплексообразователя, которое изменяется при образовании комплекса. Этот дополнительный вклад, усиливающий энергию связи, называют *эффектом стабилизации кристаллическим полем*.

Благодаря ТКП удалось объяснить тот факт, что хорошими комплексообразователями являются многозарядные ионы небольшого радиуса d -элементов, а также оптические и магнитные свойства комплексов на основе ковалентной связи между молекулами.

Метод валентных связей (МВС) основан на предположении, что химическая связь всегда является двухэлектронной. В развитие этих представлений применительно к комплексным соединениям большой вклад внес **Л. Полинг**. Согласно его взглядам, связь возникает при заполнении свободных подуровней центрального атома парами электронов лиганда, т. е. имеет место донорно-акцепторное взаимодействие. Образование комплексного иона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ можно представить так:



По схеме электроны исходного иона кобальта в процессе координации освобождают две d -орбитали для неподеленных пар электронов лигандов и занимают свободные вакансии. При этом энергетические уровни электронов в молекуле выравниваются, что связано с процессом гибридизации орбиталей. Согласно расчетам, при этом имеет место выигрыш энергии в системе центральный ион — лиганд, что обуславливает образование комплекса. На основе МВС успешно объяснены определенные значения координационных чисел и геомет-

рические формы комплексных частиц, магнитные свойства комплексных соединений. Однако с ее помощью трудно объяснить оптические свойства комплексов, а также оценить величины энергии связей.

Наиболее совершенной в настоящее время является теория молекулярных орбиталей (ТМО), применение которой не зависит от типа химической связи. Этот метод требует рассматривать комплексное соединение в целом с учетом структуры как комплексообразователя, так и лигандов. Молекулярные орбитали в комплексах образуются по тому же принципу и характеризуются теми же свойствами, что и МО в двухатомных молекулах (см. гл. 4). Их образование энергетически выгодно. Отличие состоит в том, что в комплексных соединениях молекулярные орбитали являются многоцентровыми, делокализованными. Их свойства есть интегральное отражение взаимодействий, происходящих в системах из многих ядер и электронов. Например, комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ состоит из ядра Cu, двух ядер N, шести ядер H и сорока семи электронов.

Метод ТМО отличается универсальностью, однако эта теория весьма сложна и в расчетах требует применения ЭВМ.

В последнее время предпринимаются успешные попытки одновременно с теорией МО использовать концепции теории кристаллического поля. Такая объединенная теория имеет название *теории поля лигандов* (ПЛ).

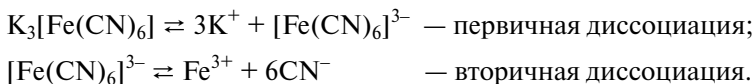
13.5. Диссоциация комплексных соединений в водных растворах

Поведение комплексов в воде и водных растворах в значительной степени определяется тем, являются ли они неэлектролитами или, напротив, электролитами.

В комплексных неэлектролитах вся молекула представляет собой единую сферу (внутреннюю), так как внешняя сфера у них отсутствует, например $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_3)_3]$. Поэтому в водной среде молекула комплексного неэлектролита гидратируется как единое образование. Внутримолекулярная гидратация выражена слабо и не в состоянии вызвать диссоциацию комплексной молекулы на более мелкие частицы.

В комплексных соединениях — электролитах — частицы, находящиеся во внешней сфере, связаны с комплексным

ионом преимущественно электростатическими силами и легко отщепляются в водном растворе. Такая диссоциация протекает по типу сильных электролитов почти полностью. Она называется *первичной*. Лиганды связаны с центральным атомом прочно, поэтому распад внутренней сферы комплексного соединения (*вторичная диссоциация*) протекает в незначительной степени. Так, диссоциацию $K_3[Fe(CN)_6]$ можно записать следующим образом:



Диссоциация ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$, как и диссоциация всякого слабого электролита, подчиняется закону действующих масс и может быть охарактеризована соответствующей константой равновесия, называемой в этом случае *константой нестойкости* комплексного иона:

$$K_n = \frac{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6}{[Fe(CN)_6]^{3-}} = 1,0 \cdot 10^{-44}.$$

Из формулы видно, что чем меньше концентрация продуктов распада (здесь ионов), т. е. чем устойчивее комплекс, тем меньше его константа нестойкости. При одном и том же заряде иона-комплексобразователя значение K_n сильно зависит от природы лигандов. Так, среди комплексных ионов

	$[Ag(NO_2)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$	$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$	$[Ag(CN)_2]^-$
K_n	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-21}$

устойчивость возрастает слева направо, и наиболее прочным из них является $[Ag(CN)_2]^-$ (из 10^{21} комплексов лишь один распадается на более простые ионы).

Для характеристики устойчивости комплексных соединений часто пользуются величиной, обратной K_n , называемой *константой устойчивости* (K_y).

$$\text{Для иона } [Fe(CN)_6]^{3-} \quad K_y = \frac{1}{K_n} = \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe^{3+}] \cdot [CN^-]^6} = 10^{44},$$

$$\text{для иона } [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \quad K_y = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21}.$$

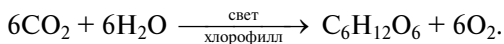
Очевидно, чем больше K_y , тем прочнее комплексный ион и тем выше его концентрация при установившемся равновесии в растворе.

В этой связи двойные соли, которые в водной среде распадаются с образованием всех входящих в их состав ионов, можно рассматривать как комплексные соединения с малоустойчивой внутренней сферой. Отметим, что в растворе двойной соли (например, алюмокалиевых квасцов) имеется некоторое количество комплексных ионов $[\text{Al}(\text{SO}_4)_2]^-$. Поэтому принципиальной разницы между двойными солями и комплексными соединениями нет. Существуют соли промежуточного характера с некоторыми средними значениями констант нестойкости; в зависимости от условий такие соли по своему характеру могут приближаться либо к двойным, либо к комплексным.

13.6. Комплексные соединения в природе и технике

Комплексных соединений значительно больше, чем всех других неорганических веществ, поэтому можно говорить о повсеместном распространении комплексов. Так, почва содержит лимонную, малеиновую, винную, молочную и другие кислоты, которые являются комплексообразующими реагентами, способствующими растворению оксида железа, карбоната кальция. Благодаря этому железо и кальций почвы становятся доступными для растений. Недостаток комплексообразователей приводит к возникновению у растений болезни — хлороза — даже на почвах, богатых железом (ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} образуют нерастворимые гидроксиды).

Исключительна роль природных комплексов в процессах фотосинтеза, дыхания, биологического окисления и в ферментативном катализе. Так, например, ионы Fe^{2+} и Mg^{2+} (комплексообразователи) входят в состав *хлорофилла*, который способствует фотосинтезу:



Ион Fe^{2+} входит в состав гемоглобина, сложнейшего природного комплекса. Он включает различные, прочные и непрочные, подвижные и жесткие связи. Присущие железу и магнию координационные свойства создают надежную систему для связывания и последующей передачи кислорода тканям организма.

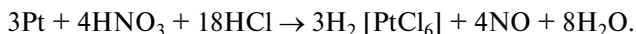
В состав биологических катализаторов — ферментов — входят комплексообразующие ионы Co^{3+} , Mo^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} . Так, присутствие кобальта в виде комплексных соединений в организме резко повышает активность основного обмена, активизирует синтез мышечных белков.

В организме человека содержится всего около 3% металлов (K, Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo), но они определяют его нормальную жизнедеятельность. Относительно недавно на стыке биологии и неорганической химии возникла новая область химии — *бионеорганическая химия*. Она изучает строение и свойства комплексных соединений, содержащихся в живых организмах. Ее успехи связаны, в первую очередь, с достижениями в области координационной химии.

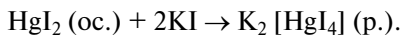
Комплексные соединения имеют исключительно большое значение в химической промышленности. Они применяются, например, для получения и очистки драгоценных металлов, в процессах разделения редкоземельных элементов, для качественного и количественного анализа многих элементов. Это, в частности, объясняется рядом особенностей, присущих комплексным соединениям.

Отметим, что при комплексообразовании меняется реакционная способность веществ. Известно, что Ag^+ легко осаждается ионами Cl^- , Br^- , I^- . Комплексообразование практически устраняет этот процесс. Например, комплексный ион $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ уже не осаждается ионом Cl^- , а такой ион, как $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ невозможно осадить даже I^- .

Все реакции перевода в раствор благородных металлов основаны на комплексообразовании:



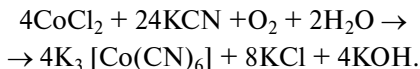
Многие соли, не растворимые в воде, легко переходят в раствор, если взять избыток осадителя:



Окислительно-восстановительная активность комплексных соединений не совпадает с таковой для исходных ионов. Так, Co^{3+} является сильным окислителем и легко восстанавливается даже соляной кислотой:



В то же время в присутствии комплексообразователей Co^{2+} без труда окисляется до трехвалентного и образует комплексы:

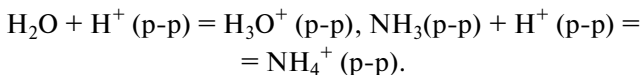


Комплексные соединения используют в последнее время и при решении такой важной проблемы, как охрана природной среды. Новые сорбенты, экстрагенты и комплексоны призваны решать задачи создания технологии безотходной переработки сырья, очистки сточных вод, а также извлечения редких и рассеянных элементов (например, урана) из океанской воды.

В заключение отметим, что химия комплексных соединений — своеобразный мостик между общей, неорганической, органической, физической, аналитической и теоретической химией, что подтверждает единство химии как науки, которая изучает структуру и свойства вещества.

Вопросы для самоконтроля

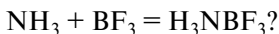
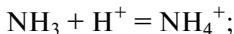
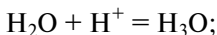
1. Молекулы воды и аммиака реагируют с ионами водорода:



NH_3 взаимодействует с BF_3 по уравнению $\text{NH}_3 + \text{BF}_3 = \text{H}_3\text{NBF}_3$. Почему образуется соединение H_3NBF_3 ? Образуется ли аналогичное соединение между H_2O и BF_3 ?

2. Формулы соединений NH_4OH и NH_4Cl можно записать и так: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$. При сливании растворов NH_4OH и CuSO_4 образуется комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а при действии раствором хлорида аммония на раствор CuSO_4 этого не происходит. Почему?

3. Имеются ли общие признаки у реакций:



4. В результате реакции между CaCl_2 и TiCl_2 образуется комплексная соль $\text{Ca}[\text{TiCl}_6]$. Может быть, правильнее записать формулу этого вещества как $\text{Ti}[\text{CaCl}_6]$?

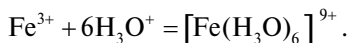
5. Безводный хлорид хрома CrCl_3 , реагируя с аммиаком, может образовать две соли: $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ и $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$. Из раствора одной соли нитрат серебра осаждает весь содержащийся в ней хлор, а из раствора другой — только $2/3$. Напишите координационные формулы этих солей.

6. Хлорид магния образует с водой гидраты, которые содержат 2, 4, 6, 8 и 12 молекул воды. Какой из них наиболее устойчив?

7. В комплексах с нейтральными лигандами, как правило, координационное число выше, чем с заряженными ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, но $[\text{NiCl}_4]^{2-}$). Почему?

8. Устойчивость комплексных ионов (комплексообразователи Zr^{4+} , U^{4+} и Fe^{3+}) снижается в ряду лигандов $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, а для ионов Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{2+} , Hg^{2+} , Pt^{2+} устойчивость комплексов в том же ряду лигандов изменяется в противоположном направлении: $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$. Объясните причину этого явления.

9. В кислых водных растворах ионы H_3O^+ не входят во внутреннюю сферу комплексов. Объясните, почему не протекает процесс:



10. AgCl с NH_3 образует два соединения $\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$ и $2\text{AgCl} \cdot 3\text{NH}_3$. Давление аммиака при 298 К над первым составляет 14 630, а над вторым — 125 020 Па. В сосуд объемом 5 л поместили 0,001 моль AgCl и 0,05 моль NH_3 при 298 К. Какое соединение образуется в сосуде?

11. В присутствии ионов CN^- облегчается переход ионов Co^{2+} в Co^{3+} , а ионов меди Cu^{2+} — в Cu^+ . Почему?

12. Ниже приведены составы комплексных соединений хлорида кобальта с NH_3 , количество хлора, осаждаемого при

действию AgNO_3 , и число ионов, на которое распадается соль. Объясните причины осаждения AgCl . Составьте координационные формулы соединений:

$\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$	весь хлор	4
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	весь хлор	4
$\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$	$2/3$ хлора	3
$\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$	$1/3$ хлора	2

Глава 14

ОБЗОР СВОЙСТВ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

По специфике электронной структуры химические элементы делятся на четыре электронные семейства: *s*-, *p*-, *d*- и *f*-элементы. Внутри каждого семейства свойства элементов имеют много общих черт, поэтому в данной главе обзор химии элементов дается по отдельным электронным семействам.

14.1. Водород

Водород во многих отношениях элемент уникальный: даже место его в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева остается предметом дискуссий, не говоря уже о том, что ему нет аналогов среди существующих химических элементов.

Электронная структура атома водорода чрезвычайно проста — это одноэлектронный атом, чей единственный электрон, в основном состоянии занимающий орбиталь $1s^1$, в то же время является и валентным. Из-за простоты строения атом водорода с самого зарождения квантовой механики стал идеальной моделью для создания и развития важнейших положений квантовомеханического подхода в теории строения вещества.

Водород имеет три *изотона*. Самый распространенный из них ^1H с массовым числом, равным единице, носит название *протий*. Его ядро представляет собой протон. Кроме протия известны также ^2H (или D) — *дейтерий*, в ядре которого на-

ряду с протоном имеется один нейтрон, а также ^3H (или Т) — *третий* с двумя нейтронами в ядре.

Первые два изотопа стабильны и содержатся в природном водороде, причем содержание дейтерия очень невелико: на каждые 6 800 атомов протия приходится лишь один атом дейтерия. Что же касается трития, то он присутствует в природном водороде в ничтожных (следовых) количествах и является радиоактивным изотопом с *периодом полураспада* около 12 лет (под периодом полураспада понимают промежуток времени, в течение которого радиоактивному распаду подвергается половина (по массе) исходного количества данного изотопа элемента).

Обычно изотопы одного и того же элемента не отличаются друг от друга по физико-химическим свойствам. Иначе обстоит дело с изотопами водорода: они заметно отличаются друг от друга по физическим свойствам, например, по температурам плавления и кипения — они, хоть и незначительно, повышаются при переходе от протия к тритию.

В дальнейшем речь пойдет исключительно о протии.

Водород широко распространен в природе: его содержание в земной коре составляет 1% по весу, в то же время в атомном выражении на водород приходится 16%. В космическом масштабе водород — наиболее распространенный элемент: он составляет почти половину массы Солнца и большинства других звезд, входит в состав атмосферы некоторых планет, а также содержится в межзвездном пространстве.

В земных условиях наибольшее количество водорода сосредоточено в воде (88,8%). Он также входит в состав многих горных пород и минералов — глин, природных углеводов, каменного и бурого угля, имеется в составе всех растительных и животных организмов. В свободном состоянии практически не встречается.

Физические свойства. В обычных условиях водород бесцветный газ без вкуса и запаха, малорастворим в воде: при нормальных условиях в 100 объемах воды растворяются лишь 2 объема водорода. Температуры кипения и плавления $^{\circ}\text{C}$ соответственно составляют -259 и -253 . Обращает на себя внимание очень узкий температурный интервал существования водорода в жидком состоянии.

Водород — самый легкий из известных газов: его плотность при н.у. составляет 0,09 г/л.

Молекула водорода так мала, что он способен проникать через многие материалы — например, стекло, некоторые металлы. Это свойство используется для очистки водорода от примеси других газов.

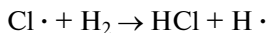
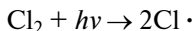
Обращает на себя внимание способность водорода растворяться в некоторых металлах — никеле, железе, некоторых металлах платинового семейства. Здесь особенно интересен палладий: максимально один объем Pd может поглотить до 2 800 объемов водорода. При этом адсорбированный палладием водород обладает повышенной химической активностью.

Химические свойства. В обычных условиях водород состоит из двухатомных молекул H_2 . Из-за очень высокой прочности связи между атомами в этой молекуле (436 кДж/моль) при комнатной температуре водород отличается незначительной химической активностью; однако она резко возрастает при повышении температуры.

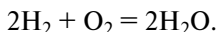
Водород всегда одновалентен. Его степень окисления в большинстве соединений равна (+1) и только в бинарных соединениях с наиболее типичными металлами (щелочными и щелочноземельными) она составляет –1.

Водород непосредственно взаимодействует с большинством простых веществ и с многими сложными. Из галогенов наиболее легко соединяется с фтором (в темноте), хлором (при облучении ультрафиолетом), с бором и иодом — при умеренном нагревании. Во всех случаях образуются соответствующие *галогенводороды*, при этом реакция с иодом является обратимой: $H_2 + I_2 = 2HI$ (I — галоген).

Взаимодействие с хлором протекает по цепному механизму: на первом этапе облучение УФ-лучами приводит к распаду молекулы Cl_2 с образованием одноатомных хлор-радикалов. Далее каждый из образовавшихся радикалов $Cl \cdot$ вызывает диссоциацию молекулы H_2 , что может быть представлено в следующей форме:



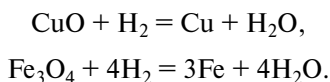
Водород соединяется с кислородом, образуя воду:



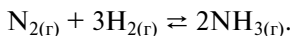
Эта реакция также носит цепной характер и начинается при температуре около 600 °С, а в присутствии катализатора (платина и некоторые другие платиновые металлы) — и при комнатной температуре.

Смеси водорода с кислородом чрезвычайно взрывоопасны: пределы взрывоопасности водородо-воздушной смеси составляют от 4 до 74% водорода (по объему). Смесь двух объемов водорода и одного объема кислорода получила название «гремучая смесь». В то же время чистый водород спокойно сгорает на воздухе, давая бесцветное пламя.

Свободный водород является энергичным восстановителем. Поэтому его применяют в металлургии для восстановления некоторых металлов из их оксидов:

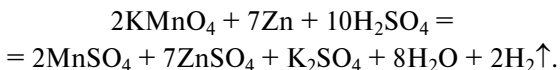


Значительный практический интерес представляет взаимодействие водорода с азотом. Образующийся при этом *аммиак* NH_3 используется в огромных количествах для получения азотных удобрений:

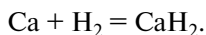


Этот процесс обратим, причем прямая реакция является экзотермической.

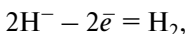
Особенно высокой восстановительной активностью обладает водород в момент выделения. Он образуется при взаимодействии металлов (обычно цинка) с кислотами. Так, если в подкисленный фиолетовый раствор перманганата калия бросить гранулы цинка, то со временем раствор обесцвечивается за счет восстановления аниона MnO_4^- до Mn^{2+} водородом в момент выделения на поверхности цинка:



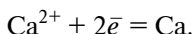
Окислительные свойства (для него значительно менее характерны) водород проявляет при взаимодействии с активными металлами, образуя с ними *гидриды*:



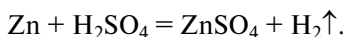
В гидридах щелочных и щелочноземельных металлов присутствуют ионы H^- , наличие которых подтверждается при электролизе расплавов этих соединений: гидрид-анионы H^- устремляются к положительно заряженному электроду (аноду) и на нем окисляются:



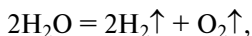
а ионы металла восстанавливаются на катоде:



Получение. В лаборатории водород получают взаимодействием металла (обычно цинка) с раствором серной кислоты:

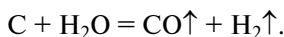


В промышленности наиболее распространенным методом является *электролиз воды*. Для увеличения электропроводности в воду добавляют сильные электролиты (обычно щелочь). Суммарная реакция электролиза выражается уравнением



причем водород выделяется на катоде, а кислород — на аноде. Анодное пространство от катодного отделено диафрагмой, препятствующей перемешиванию газов.

Недостатком электролитического способа является высокий расход электроэнергии, поэтому наряду с ним широко применяется в настоящее время действие перегретого водяного пара на уголь при температуре около 1000°C :



Образующаяся газовая смесь, которую можно также получить действием водяного пара на природный газ, находит самостоятельное применение в различных химических производствах.

Применение. Водород широко применяется в различных областях химической промышленности. Наибольшая его часть расходуется на синтез аммиака и производство хлороводорода. Крупным потребителем газовой смеси CO и H_2 (*синтез-газ*) является производство метанола (CH_3OH). Этот же газ используется и для получения многих других органических соединений, применяемых в промышленности: спиртов, альдегидов, кетонов и других соединений.

Значительные количества водорода расходуются для гидрогенизации жиров. Жидкий водород используется в качестве ракетного топлива.

Весьма перспективным является переход автотранспорта с бензина на водородное топливо, что особенно заманчиво с экологической точки зрения, поскольку единственный продукт сгорания водорода — пары воды. И хотя уже сейчас созданы и функционируют автомобили, работающие на водороде, широкое его использование в этом качестве наталкивается на целый ряд проблем, связанных с процессом сжижения водорода, его хранением и обеспечением безопасности.

14.2. *s*-Элементы

У этих элементов заполняется электронами *ns*-подуровень (здесь *n* — номер периода), причем у элементов I группы на этом подуровне имеется только один электрон, а у элементов II группы их два. Эти электроны являются валентными. Они сравнительно слабо связаны с атомным остовом, поэтому атомы этих элементов обладают пониженным потенциалом ионизации. С учетом того, что атомные радиусы этих элементов максимальны в сравнении с атомными радиусами всех других элементов того же периода, становится понятным то, что все *s*-элементы являются типичными металлами: они легко теряют свои валентные электроны и превращаются в катионы с зарядом (+1) (I группа) или (+2) (II группа). Другие степени окисления для них нехарактерны. Катионы *s*-элементов имеют электронную оболочку ближайшего предыдущего благородного газа, бесцветны, в водном растворе гидратированы, но гидролизу не подвергаются. Легко отдавая валентные электроны, *s*-элементы в виде простых веществ **являются сильными восстановителями**. Металлические и восстановительные свойства усиливаются в группах с ростом порядкового номера и ослабевают в периоде слева направо, т. е. элементы I группы являются более типичными металлами, чем элементы II группы.

В природе *s*-элементы встречаются только в связанном состоянии. Их содержание в земной коре весьма различно: наиболее распространенными являются Na, K, Mg и Ca. Остальные элементы относятся к категории редких или рассеянных, содержание Ra в земной коре ничтожно, а Fr встречается лишь как продукт радиоактивного распада актиния.

14.2.1. Простые вещества

Физические свойства. Все *s*-элементы в свободном состоянии представляют собой серебристо-белые металлы (цезий имеет золотисто-желтый цвет). Щелочные металлы легкоплавки, их температуры плавления закономерно уменьшаются от лития (180 °С) к цезию (28 °С). У щелочноземельных металлов температура плавления выше, а зависимость их от порядкового номера имеет более сложный характер. Наиболее тугоплавким из них является бериллий (2 507 °С), а наименее — барий (727 °С).

Металлы I группы очень мягки и пластичны — они легко режутся ножом, тогда как щелочноземельные металлы более тверды и менее пластичны, а бериллий при обычных температурах хрупок.

Все рассматриваемые металлы обладают высокими тепло- и электропроводностью.

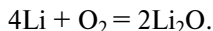
Химические свойства. Все элементы отличаются высокой химической активностью, причем она убывает при переходе от I группы ко II, а внутри групп возрастает по мере увеличения атомного номера. Такая закономерность наиболее отчетливо проявляется при взаимодействии металлов с водой. Все элементы I группы взаимодействуют с водой, но если Li и Na реагируют спокойно, то калий через некоторое время после начала реакции воспламеняется, а Rb, и особенно Cs, реагируют со взрывом. Для всех *s*-элементов продуктами реакции являются соответствующий гидроксид и газообразный водород:



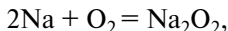
С водой непосредственно не взаимодействует Be, а Mg реагирует медленно и только при кипячении.

Химическая активность *s*-элементов столь высока, что на воздухе они быстро покрываются рыхлой пленкой, состоящей из продуктов их взаимодействия с составными частями воздуха, поэтому их хранят под слоем керосина или в запаянных ампулах. По отношению к воздуху устойчивы только бериллий и, в меньшей степени, магний. Все рассматриваемые металлы, за исключением бериллия, непосредственно взаимодействуют с кислородом, но при этом образуются различные продукты

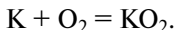
в зависимости от природы металла. Так, литий горит в атмосфере кислорода с образованием нормального оксида:



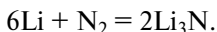
В тех же условиях натрий образует пероксид:



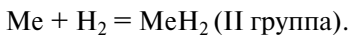
а остальные щелочные металлы дают супероксиды:



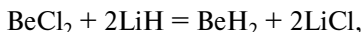
С молекулярным азотом в обычных условиях взаимодействует только литий:



За исключением Be и Mg, все *s*-металлы при обычных условиях взаимодействуют с водородом с образованием соответствующих гидридов:



Гидрид бериллия получают косвенным путем:

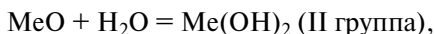


а гидрид магния — взаимодействием простых веществ, но при повышенном давлении и в присутствии катализатора.

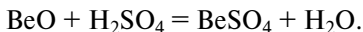
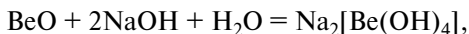
14.2.2. Бинарные соединения. Гидроксиды

Оксиды. Все *s*-металлы образуют оксиды состава Me_2O (I группа) и MeO (II группа). За исключением BeO, все эти оксиды проявляют основной характер, а их гидроксиды являются типичными основаниями, и только BeO представляет собой амфотерный оксид.

Оксиды энергично взаимодействуют с водой, образуя соответствующие основания:



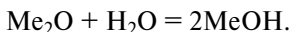
а BeO, будучи амфотерным, взаимодействует и с растворами щелочей, и с кислотами давая растворимые в воде комплексные тетрагидроксобериллаты:



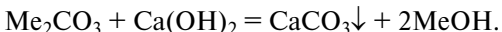
Гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы в воде и в водном растворе полностью диссоциированы:



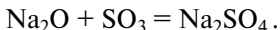
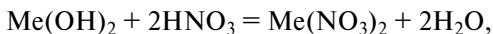
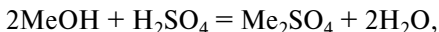
т. е. являются сильными основаниями. Гидроксиды получают взаимодействием соответствующих оксидов с водой:



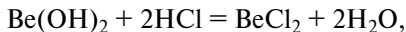
Эти гидроксиды можно также получить, действуя насыщенным раствором гидроксида кальция («известковая вода») на раствор соответствующего карбоната:



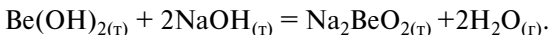
Растворимость гидроксидов *s*-элементов II группы $\text{Me}(\text{OH})_2$ увеличивается с ростом атомного номера элемента: $\text{Be}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ практически нерастворимы, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворим в малой степени, а гидроксиды остальных элементов обладают хорошей растворимостью. Все гидроксиды, за исключением $\text{Be}(\text{OH})_2$, являются типичными основаниями, поэтому реагируют с кислотами и кислотными оксидами:



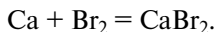
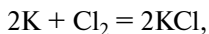
Гидроксид бериллия амфотерен, поэтому взаимодействует как с кислотами, так и со щелочами:



Последняя реакция может протекать и в твердой фазе при спекании исходных веществ с образованием соответствующих диоксобериллатов:

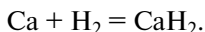
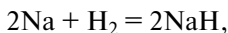


Галогениды рассматриваемых элементов образуются при непосредственном взаимодействии соответствующих простых веществ:



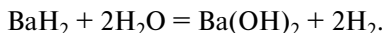
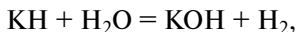
Большинство галогенидов хорошо растворимо в воде, за исключением MgF_2 , CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 .

Гидриды могут быть получены из соответствующих простых веществ:



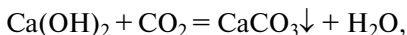
Гидрид магния образуется только при повышенном давлении, а BeH_2 получают косвенным путем.

Все гидриды представляют собой белые кристаллические вещества, энергично взаимодействующие с водой:



14.2.3. Соли кислородных кислот

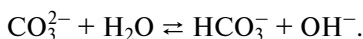
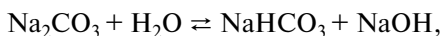
Соли кислородных кислот щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Из солей *s*-элементов II группы малорастворимыми являются карбонаты, средние фосфаты, силикаты, арсенаты. Растворимость сульфатов этих элементов закономерно убывает с ростом атомного номера: так, BeSO_4 и MgSO_4 хорошо растворимы, CaSO_4 растворим ограниченно, а остальные сульфаты малорастворимы. Как правило, средние соли многоосновных кислот менее растворимы, чем кислые, поэтому, например, белый осадок карбоната кальция, получающейся при пропускании газообразного CO_2 через раствор Ca(OH)_2



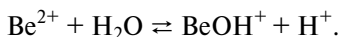
исчезает при дальнейшем пропускании оксида углерода (IV) в этот же раствор:



Соли щелочных металлов и слабых кислородных кислот обратимо подвергаются гидролизу по аниону, поэтому их растворы имеют щелочную реакцию:



Гидролиз по катиону характерен только для солей бериллия, растворы которых имеют кислую реакцию:



Наличие в природной воде растворимых солей магния и кальция придает ей особое свойство, называемое *жесткостью воды* (см. гл. 7). Количественно жесткость воды характеризуется числом миллимоль эквивалентов соли, содержащихся в 1 л воды (ммоль/л), и рассчитывается по формуле

$$Ж = [m/M_{\text{eq}}V] \cdot 1000,$$

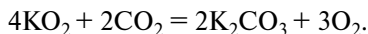
где m — масса вещества, обуславливающего жесткость воды или масса вещества, применяемого для устранения жесткости, г;

M_{eq} — молярная масса эквивалента растворенного вещества, г/моль;

V — объем воды, л;

1000 — множитель, переводящий эквивалентную концентрацию, обычно выражаемую в моль/л, в принятую для характеристики жесткости концентрацию ммоль/л.

Применение s -элементов и их соединений весьма многообразно. В виде простых веществ наибольшее применение находит натрий. Его используют как теплоноситель в ядерных реакторах, для осушки органических растворителей и в органических синтезах. Калий используется в металлотермии. Его *супероксид* KO_2 применяется в качестве поглотителя CO_2 и регенерации кислорода в космических кораблях:



Литий в больших количествах потребляется для изготовления энергоемких химических источников тока. *Бериллий*, обладающий ценными физико-химическими свойствами — легкостью, твердостью, достаточно высокой коррозионной устойчивостью, широко используется в космической технике. В атомной промышленности его применяют как отражатель

и замедлитель нейтронов. Сплавы бериллия с медью — так называемые бериллиевые бронзы — обладают высокой механической и химической стойкостью. Магний и кальций применяют для металлотермических методов получения металлов, а барий, энергично реагирующий с многочисленными газообразными веществами, часто служит в качестве геттера — поглотителя газов в электровакуумных приборах.

Особенно велико промышленное значение некоторых соединений s -элементов. Так, хлорид натрия является сырьем для получения хлора и натриевой щелочи, карбонат натрия (сода) используется для производства стекла. Природный карбонат кальция CaCO_3 (известняк) является основным компонентом в производстве строительных материалов — цемента и извести.

14.3. p -Элементы

p -Элементы располагаются в группах с XIII по XVIII периодической системы. У атомов этих элементов в стадии заполнения находится np -подуровень. Их валентные электроны образуют конфигурацию ns^2np^m , где $m = 1 \div 6$. В пределах каждого периода с ростом атомного номера число валентных электронов возрастает, атомные радиусы закономерно уменьшаются, в связи с чем металлические свойства элементов ослабевают, а неметаллические — усиливаются. По группам сверху вниз в связи с нарастанием числа электронных оболочек атомные радиусы увеличиваются, связь валентных электронов с ядром соответственно ослабевает, поэтому металлические свойства элементов проявляются все более отчетливо вместе с одновременным ослаблением неметаллических свойств.

Все p -элементы, за исключением фтора, проявляют переменную степень окисления. Наиболее характерными степенями окисления для большинства p -элементов являются те, которые подчиняются сформулированному Д.И. Менделеевым **правилу четности**: для элементов четных групп наиболее характерны четные степени окисления, а для элементов нечетных групп — нечетные степени окисления.

Так, элементы XIII группы проявляют степени окисления (+1) и (+3), элементы XIV группы — (+2) и (+4), галогены (XVII группа) — (+1), (+3), (+5), (+7) и т. д. Исключением являются фтор и кислород, не подчиняющиеся правилу четности.

p-Элементы, в отличие от всех остальных элементов периодической системы, способны проявлять отрицательные степени окисления. Это свойственно для элементов групп с XIV по XVII, причем с ростом номера группы соединения, в которых *p*-элементы проявляют отрицательную степень окисления, становятся все более устойчивыми, а в группах сверху вниз наблюдается обратная закономерность. Так, в XIV группе элементы образуют водородные соединения, в которых формальная степень окисления элементов равна (–4). При этом углерод образует практически неограниченное число подобных соединений (углеводороды), тогда как свинец имеет единственный гидрид PbH_4 , отличающийся крайней неустойчивостью. В группе галогенов все элементы образуют устойчивые водородные соединения, но в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ их устойчивость заметно ослабевает.

Отрицательная степень окисления *p*-элементов по абсолютной величине может быть определена как разность $8 - N$, где N — число валентных электронов: для элементов XIV группы она равна (–4), XV группы (–3) и т. д.

Что касается положительных степеней окисления, то для *p*-элементов наблюдается весьма важная закономерность, заключающаяся в том, что **в группах с ростом атомного номера все менее характерными становятся высшие степени окисления, а более характерными — низшие**. Так, например, в XV группе весьма обычной степенью окисления азота является (+5) (азотная кислота HNO_3 и ее многочисленные соли), тогда как для последнего представителя этой группы — висмута — эта степень окисления крайне нехарактерна и встречается только в немногочисленных соединениях — *висмутатах* щелочных металлов, например NaBiO_3 , да и те, являясь очень сильными окислителями, имеют ярко выраженную тенденцию восстанавливаться до соединений висмута (III). Подобное явление в той или иной степени характерно и для остальных групп *p*-элементов.

Родоначальники групп *p*-элементов (B, C, N, O, F) по сравнению со своими групповыми аналогами имеют целый ряд особых свойств, отличающих их от элементов этой же группы. Это явление было подмечено еще Д.И. Менделеевым, который называл эти элементы «типическими». Причиной этому служит важная особенность электронной структуры этих элементов. Дело в том, что в их атомах впер-

вые появляются *p*-орбитали (орбитали «новой симметрии»). Подобного рода орбитали и электроны этих орбиталей обладают целым рядом особенностей и получили особое название — «кайносимметричные орбитали» (от греч. «кайнос» — новый), а элементы, атомы которых имеют такие орбитали, вслед за С.А. Щукаревым стали называть *кайносимметриками*.

Химия *p*-элементов весьма широка и многообразна. Среди них встречаются и металлы, и типичные неметаллы, а также большое число элементов, сочетающих в себе как металлические, так и неметаллические свойства. К тому же это семейство включает в себя и группу так называемых «благородных газов» (XVIII группа), атомы которых имеют завершенную стабильную внешнюю электронную оболочку из восьми электронов с конфигурацией ns^2np^6 (у гелия — $1s^2$), что делает эти элементы очень инертными в химическом отношении. Учитывая все вышесказанное, целесообразно рассматривать физико-химические свойства *p*-элементов по группам.

14.3.1. Элементы XIII группы

Элементы этой группы имеют валентную электронную конфигурацию ns^2np^1 , т. е. имеют три валентных электрона. В соответствии с этим для них свойственны степени окисления (+3) и (+1), но они для разных элементов характерны в разной степени. Бор в подавляющем большинстве своих соединений трехвалентен. Соединений, в которых его степень окисления равна (+1), бор не образует. То же самое можно сказать и об алюминии. Но уже для галлия известны очень немногочисленные и весьма неустойчивые соединения, где он проявляет степень окисления (+1). Эта степень окисления становится все более характерной в ряду Ga — In — Tl, а для таллия, в отличие от всех других элементов этой группы, она становится доминирующей.

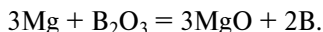
Атомные радиусы рассматриваемых элементов с ростом порядкового номера возрастают, а первый потенциал ионизации, соответствующий превращению $\text{Э} \xrightarrow{-e} \text{Э}^+$ убывает, поэтому в данном направлении происходит нарастание металлических свойств и ослабление неметаллических: бор ведет себя как неметалл, алюминий и индий являются амфотерными элементами с усилением степени металличности индия, а таллий представляет собой достаточно типичный металл.

Все элементы XIII группы встречаются в природе только в связанном состоянии. Их распространенность в земной коре неодинакова. Наиболее распространенным из них является алюминий, на долю которого приходится около 9%, т. е. он занимает по распространенности 3-е место. Что касается В, Ga, In и Tl, то их содержание в земной коре невелико и находится в пределах от 10^{-3} до $10^{-5}\%$.

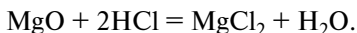
Основными природными соединениями рассматриваемых элементов являются: *бор* — тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ («бура»), борная кислота H_3BO_3 ; *алюминий* входит в состав более чем 200 различных минералов, главным образом, различных алюмосиликатов, из которых образована земная кора. Основным источником для извлечения алюминия являются глиноземы, в частности каолинит («белая глина»), имеющий состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Другими минералами, используемыми для добычи алюминия, являются боксит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, нефелин $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ и криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

Галлий, индий и таллий относятся к редким и рассеянным элементам и в очень небольших количествах в качестве примесей входят в состав различных руд. Индивидуальные минералы этих элементов очень редки. Из них можно упомянуть галлит CuGaS_2 , рокезит CuInS_2 и лорандит TlAsO_2 .

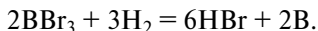
Получение простых веществ. Бор в аморфном состоянии получают магниитермическим методом из его оксида:



Эта реакция протекает с выделением большого количества тепла. Образующийся оксид магния удаляют раствором соляной кислоты:

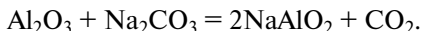


Применяемый в качестве полупроводникового материала кристаллический бор получают, действуя при высокой температуре свободным водородом на трибромид бора:

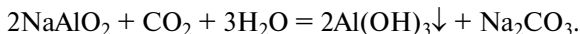


Алюминий, широко используемый в промышленности в качестве конструкционного материала, получают электролизом расплавленного оксида Al_2O_3 . Поскольку температура плавления Al_2O_3 чрезвычайно высока, то его смешивают с *криолитом* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, который играет роль флюса, т. е. вещества, снижающего температуру плавления смеси.

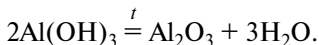
Используемый в качестве исходного сырья Al_2O_3 получают из боксита, который после обжига сплавляют с содой:



Образующийся в результате реакции алюминат натрия обрабатывают водой, одновременно пропуская через раствор газообразный диоксид углерода, в результате чего в осадок выпадает чистый гидроксид алюминия, а в растворе остается карбонат натрия (сода) Na_2CO_3 :



Далее гидроксид алюминия прокаливают:



Получившийся чистый оксид алюминия смешивают с криолитом, эту смесь в расплавленном состоянии подвергают электролизу, поддерживая температуру на уровне 950°C . Алюминий образуется на катоде и в расплавленном состоянии собирается на дне электролизера, откуда сливается в формы по мере накопления. Побочным продуктом в этом процессе является газообразный кислород, образующийся на аноде.

Галлий, индий и таллий получают из полиметаллических руд или из отходов производства других металлов, главным образом, алюминия. На первом этапе извлекают оксиды или простые соли этих металлов. Данные операции являются сложными и многостадийными. Далее свободные металлы извлекают из выделенных соединений металлотермическим методом или электролизом водных растворов их солей.

Простые вещества. В элементарном состоянии бор представляет собой неметалл, а остальные элементы этой группы являются металлами, причем металлические свойства усиливаются по мере увеличения порядкового номера.

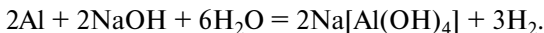
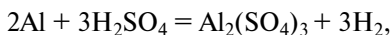
Свободный бор по своим физико-химическим свойствам похож на кремний — здесь проявляется диагональное сходство элементов в периодической системе. Аморфный бор представляет собой порошок коричневого цвета и содержит примеси. Чистый кристаллический бор существует в виде нескольких аллотропических модификаций, отличающихся друг от друга кристаллическим строением. Это серовато-черное вещество, обладающее полупроводниковыми свойствами, по твердости

близкое к алмазу и имеющее высокие температуры плавления и кипения.

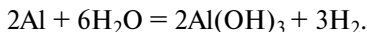
Бор отличается высокой химической инертностью и непосредственно взаимодействует только с фтором, превращаясь в BF_3 . В обычных условиях на него не действуют кислоты и щелочи, и только горячая концентрированная азотная кислота медленно растворяет бор, превращая его в ортоборную кислоту H_3BO_3 .

Остальные элементы XIII группы являются металлами серебристо-белого цвета. Все они, за исключением алюминия, легкоплавки, особенно галлий, температура плавления которого около 30°C — он плавится на ладони.

Металлы XIII группы достаточно реакционноспособны. Al и Ga, будучи амфотерными металлами, растворяются как в кислотах, так и в растворах щелочей:



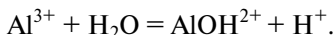
Алюминий, несмотря на значительно отрицательный стандартный электродный потенциал ($-1,68\text{ В}$), устойчив к коррозии. Это объясняется тем, что на его поверхности формируется прочная защитная пленка оксида. Если эту пленку удалить тем или иным способом, то алюминий на воздухе быстро покрывается рыхлым снежно-белым оксидом Al_2O_3 и способен взаимодействовать с водой:



Особенностью таллия является то, что он практически не взаимодействует с растворами HCl и H_2SO_4 , так как на его поверхности образуются пассивирующие пленки малорастворимых солей TlCl и Tl_2SO_4 . С азотной кислотой HNO_3 таллий реагирует энергично, поскольку в этом случае образуется хорошо растворимый в воде нитрат таллия (III):

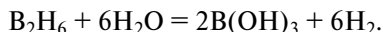
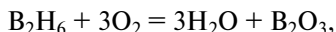


Катион алюминия, имея малый радиус и относительно высокий положительный заряд, в водных растворах подвергается гидролизу, поэтому водные растворы солей алюминия имеют кислую реакцию:

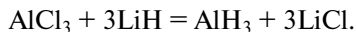


Бинарные соединения. Гидроксиды. Бор образует многочисленные *бориды* — бинарные соединения бора с элементами, имеющими меньшую электроотрицательность, чем он сам. Бориды представляют собой твердые огнеупорные вещества, отличающиеся малой химической активностью. Многие бориды проявляют необычные физико-химические свойства. Так, электропроводность и теплопроводность боридов циркония и титана ZrB_2 и TiB_2 почти в 10 раз больше тех же показателей самих металлов, а их температуры плавления более чем на 1000 °C выше.

С водородом рассматриваемые элементы непосредственно не взаимодействуют, но косвенным путем могут быть получены их гидриды. Многочисленные гидриды бора представляют собой газы или легколетучие жидкости. По составу гидриды бора делятся на две группы: одни отвечают общей формуле B_nH_{n+4} , а другие — B_nH_{n+6} . Гидриды бора объединяют общим названием «*бораны*». Простейший боран BH_3 в обычных условиях не существует, так как мгновенно димеризуется, превращаясь в диборан B_2H_6 — химически очень активное соединение (как, впрочем, и другие бораны), самовоспламеняющееся на воздухе и энергично взаимодействующее с водой:



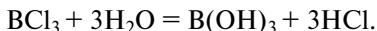
Металлы XIII группы с водородом также непосредственно не взаимодействуют, но косвенным путем можно получить их гидриды. Например, гидрид алюминия можно получить в эфирном растворе при взаимодействии хлорида алюминия с гидридом лития:



Гидрид алюминия — полимерное соединение $(AlH_3)_n$, представляющее собой белое порошкообразное вещество. Остальные металлы этой группы имеют аналогичные гидриды, но их устойчивость от $(GaH_3)_n$ к $(TlH_3)_n$ понижается.

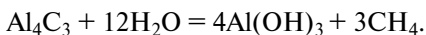
Галогениды известны для всех элементов XIII группы. Галогениды металлов представляют собой кристаллические вещества, как правило, растворимые в воде, а бор образует газообразный трифторид, жидкие трихлорид и трибромид

и твердый кристаллический трииодид. Все галогениды бора, за исключением трифторида, полностью гидролизуются:



Галогениды металлов также подвергаются гидролизу, но частично и обратимо, причем гидролиз происходит по катиону.

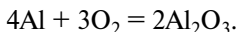
Из других бинарных соединений можно упомянуть трикарбид тетраалюминия — твердое вещество белого цвета, энергично взаимодействующее с водой с выделением метана:



Нитриды AlN , GaN и InN представляют собой прочные устойчивые соединения с малой химической активностью.

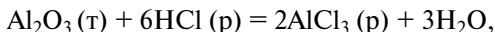
Большой практический интерес представляют бинарные соединения алюминия и особенно галлия и индия с элементами XV группы, например GaAs (арсенид галлия). Эти соединения, получаемые непосредственным соединением простых веществ, обладают полупроводниковыми свойствами.

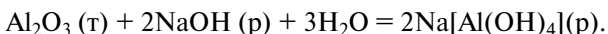
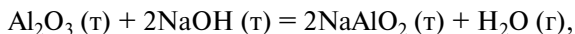
Оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$ — твердые вещества белого (B_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3), желтого (In_2O_3) и темно-коричневого (Tl_2O_3) цветов. Все они могут быть получены при горении соответствующих металлов в кислороде, либо разложением некоторых соединений (например, гидроксидов или карбонатов) при повышенных температурах:



От B_2O_3 к Tl_2O_3 устойчивость оксидов к нагреванию уменьшается: B_2O_3 и Al_2O_3 — исключительно устойчивые соединения, о чем свидетельствуют их сильно отрицательные значения энтальпий образования ($-1\,272$ и $-1\,675$ кДж/моль соответственно). Ga_2O_3 менее устойчив, а Tl_2O_3 начинает разлагаться на кислород и Tl_2O уже при температуре 100°C .

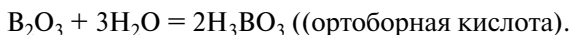
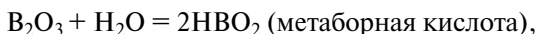
В химическом отношении характер оксидов от B_2O_3 к Tl_2O_3 изменяется от кислотного B_2O_3 к амфотерным Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 до основного Tl_2O_3 . На примере Al_2O_3 амфотерный характер проявляется в том, что этот оксид взаимодействует как с кислотами, так и с щелочами, причем в последнем случае при спекании в твердой фазе образуется алюминат NaAlO_2 , а в растворе — комплексный тетрагидроксоалюминат $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$:



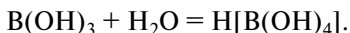


Таллий образует два оксида: Tl_2O_3 и Tl_2O , причем второй имеет чисто основной характер, растворяется в воде с образованием TlOH , который является сильным основанием, сравнимым по свойствам с щелочами.

Гидроксиды рассматриваемых элементов полностью соответствуют по свойствам оксидам. Так, оксид бора, будучи кислотным, взаимодействует с водой с образованием борных кислот:



Ортоборная (или просто борная) кислота, несмотря на наличие в ее формуле трех атомов водорода, является слабой одноосновной кислотой, поскольку в водном растворе образует гидросокомплекс:



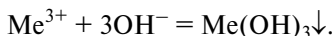
При нейтрализации тетрагидроксобората водорода щелочью образуется тетраборат — соль не существующей в свободном состоянии тетраборной кислоты $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



Тетраборат натрия кристаллизуется в виде декагидрата $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, который носит название «бура».

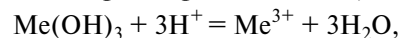
Гидроксиды металлов с ростом атомного номера элемента постепенно изменяют свой кислотно-основный характер от амфотерного к основному. Как уже было отмечено, TlOH является сильным, хорошо растворимым в воде основанием.

Гидроксиды металлов XIII группы получают действием растворов щелочей на растворы солей соответствующих металлов:



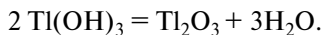
Выпадающие осадки имеют неопределенный, изменяющийся со временем состав, поэтому приписываемая им химическая формула $\text{Me}(\text{OH})_3$ является скорее условной.

Гидроксиды алюминия, галлия и индия, будучи амфотерными, растворяются в растворах как кислот, так и щелочей:

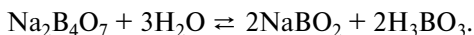


Образующиеся в последнем случае растворимые в воде гидроксокомплексы имеют координационное число 4 или 6 и носят названия гидроксоалюминатов, гидроксогаллатов и гидроксоиндатов.

Все гидроксиды металлов при повышенных температурах подвергаются термической диссоциации, причем с ростом атомного номера металла термическая устойчивость гидроксидов снижается: гидроксид таллия (III) разлагается уже при комнатной температуре:



Соли кислородных кислот. Комплексные соединения. Бор, будучи неметаллом, является анионогеном и образует соли, называемые *боратами*: NaBO_2 — метаборат натрия, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — тетраборат натрия. Бораты щелочных металлов в водных растворах подвергаются гидролизу по аниону:

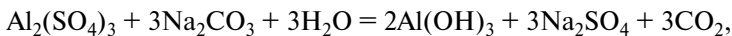


Остальные элементы XIII группы образуют многочисленные соли кислородных кислот, диссоциирующие в водных растворах на простые катионы и соответствующие анионы, однако их катионы подвергаются гидролизу:

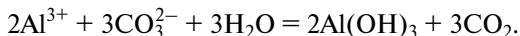


Это равновесие тем в большей степени сдвинуто в правую сторону, чем меньше атомный номер элемента. Что касается солей таллия $\text{Tl}(\text{I})$, то они практически гидролизу не подвергаются.

К растворимым в воде солям относятся нитраты, сульфаты, перхлораты и некоторые другие. Соли алюминия и слабых кислородных кислот получить из водного раствора методом осаждения не удастся, так как в этом случае происходит полный гидролиз соли. Так, если на раствор соли алюминия подействовать растворимым карбонатом, то вместо карбоната алюминия в осадок выпадает его гидроксид и образуется угольная кислота, разлагающаяся в момент своего образования на диоксид углерода и воду:

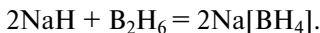


или в ионно-молекулярной форме:



Все рассматриваемые элементы образуют комплексные соединения, выступая в них в качестве комплексообразователей. При этом координационное число бора никогда не превышает четырех, а для остальных элементов оно преимущественно равно шести.

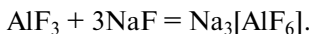
Из комплексных соединений бора упомянем $\text{Na}[\text{BH}_4]$ (тетрагидридоборат натрия), получаемый действием диборана на гидрид натрия:



Аналогичное соединение известно и для алюминия. Оно является сильным восстановителем и в этом качестве широко используется в органических синтезах. Тетрагидридоалюминаты бурно взаимодействуют с водой с выделением водорода:



Из других комплексных соединений назовем уже упоминавшийся ранее гексафтороалюминат натрия, или криолит, который можно получить по реакции:



С более тяжелыми галогенами алюминий образует аналогичные комплексные соединения, но в них его координационное число равно четырем, как, например, в соединении $\text{Na}[\text{AlBr}_4]$.

Применение. Из рассматриваемых элементов наибольшее применение имеют алюминий и сплавы на его основе, поскольку этому металлу присущи такие ценные в техническом отношении свойства, как малая плотность, высокая электропроводность, механическая прочность, коррозионная устойчивость. К тому же алюминий легко поддается механической обработке.

Из сплавов алюминия наиболее известен дюралюминий (94% Al, 4% Cu, а также небольшие количества Mg, Mn, Fe и Si). Этот, а также некоторые другие алюминиевые сплавы по прочности не уступают стали, но значительно легче.

Алюминий широко используется для изготовления проводов взамен более дорогостоящей меди.

Галлий находит применение для изготовления высокотемпературных кварцевых термометров. Это обусловлено тем, что при весьма низкой температуре плавления он имеет высокую температуру кипения ($2\,230\text{ }^{\circ}\text{C}$), т. е. галлий существует в жидком состоянии в очень широком температурном интервале.

Индий используют при изготовлении зеркал, а таллий входит в состав некоторых сплавов, обладающих высокой кислотупорностью.

Из соединений элементов XIII группы следует назвать оксид алюминия Al_2O_3 , который в силу своей тугоплавкости нашел применение для изготовления огнеупорной керамики. Кристаллический оксид алюминия весьма тверд и потому используется как абразивный материал. Монокристаллы Al_2O_3 применяются в лазерной технике.

Соединения галлия, индия и таллия применяются в качестве полупроводниковых материалов (GaAs , GaSb , InAs , InSb , Pb_2S_3 и др.). Pb_2O служит для изготовления сильно преломляющих свет стекол, используемых в оптических устройствах.

14.3.2. Элементы XIV группы

Валентная конфигурация этих элементов имеет вид ns^2np^2 . Характерными степенями окисления для них являются (-4) , $(+4)$ и $(+2)$, но по группе сверху вниз все более характерной становится степень окисления $(+2)$ и менее характерной $(+4)$. Из неорганических соединений углерода только в оксиде CO его формальная степень окисления равна $(+2)$, во всех же остальных он четырехвалентен. Наиболее устойчивой степенью окисления свинца является $(+2)$, а соединения Pb (IV) являются сильными окислителями за счет ярко выраженной тенденции перейти в двухвалентное состояние. Двухвалентное состояние этих элементов при образовании химических связей по обменному механизму реализуется за счет двух неспаренных электронов на подуровне $2p$, а четырехвалентное — соответствует возбужденному состоянию атомов с конфигурацией ns^1np^3 .

Первые два элемента этой группы являются неметаллами, германий — полуметалл, олово и свинец — амфотерные металлы, но у Pb металлические свойства выражены в большей степени.

Родоначальник этой группы — углерод — обладает уникальным свойством образовывать гомоцепи атомов различной конфигурации, поэтому число его соединений практически безгранично, а их изучение является предметом органической химии. Углерод и его многочисленные соединения представляют собой важнейший компонент живой природы.

Свойство образовывать цепи резко уменьшается по группе сверху вниз. Оно значительно менее характерно для кремния, который преимущественно образует структуры — Si — O — Si — O — и, в отличие от углерода, является «скелетом» неживой природы, структурообразующим элементом многочисленных минералов. Что же касается остальных элементов этой группы, то образование цепочечных соединений для них малохарактерно.

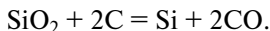
В природе углерод встречается как в свободном состоянии в виде графита и алмаза, так и в связанном состоянии. В атмосфере углерод присутствует в виде газа CO₂, а в земной коре — в виде карбонатов, природного газа, входит в состав нефти, сланцев, битумов и т. д.

Содержание кремния в земной коре очень велико (около 28%), это второй элемент по распространенности. Он встречается только в связанном состоянии в различных горных породах в виде оксида, многочисленных силикатов, из которых на 90% состоит земная кора.

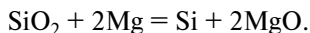
Содержание германия, олова и свинца значительно меньше, порядка 10⁻³–10⁻⁴%. Эти элементы находятся в природе в связанном состоянии, в основном, в виде сульфидов или оксидов.

Простые вещества. Углерод для использования в промышленных целях добывают непосредственно, исходя из месторождений графита, образующего крупные месторождения.

Кристаллический кремний получают в промышленности из кремнезема, восстанавливая его углем в электрических печах:

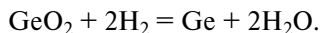


Аморфный кремний получают путем прокаливания кварцевого песка с магнием:



Промышленное получение германия (в основном, из отходов цинкового производства) состоит в том, что сначала

в результате сложных и многостадийных операций получают диоксид германия, который на конечном этапе производства восстанавливают водородом:



Полученный этим способом германий не обладает достаточной чистотой для использования его в качестве полупроводникового материала, поэтому его очищают методом зонной плавки.

Олово и свинец получают различными способами, например, восстанавливая их оксиды углем. Для получения металлов достаточной чистоты их растворяют в кислоте, а раствор подвергают электролизу, при этом металлы восстанавливаются на катоде.

Важным свойством элементов XIV группы является то, что для некоторых из них присуще явление аллотропии. Это относится, прежде всего, к углероду и олову.

Углерод известен в виде нескольких аллотропных модификаций: *алмаз*, *графит*, *карбин*, многочисленные *фуллерены* (C_{60} — один из простейших фуллеренов, получены сотни новых сферических модификаций, включающих гиперфуллерены состава C_{1500}), *фуллериты* (конденсированные фуллерены), *шварциты*, *нанотрубы*, *наноконусы*, *онионы* и другие. Алмаз является самым твердым в природе веществом. Это объясняется особенностями его кристаллической структуры. В решетке алмаза каждый атом углерода, находящийся в состоянии sp^3 -гибридизации, тетраэдрически окружен четырьмя другими атомами. Длина ковалентной химической связи в кристалле алмаза составляет 0,154 нм. Такая структура является весьма регулярной, что и обеспечивает алмазу его высокую плотность, твердость и многие другие его характерные свойства. Температуры плавления и кипения алмаза настолько высоки, что до сих пор достоверно не установлены.

Графит представляет собой серо-черное кристаллическое вещество, маслянистое на ощупь, оставляющее след на бумаге. Структура графита является слоистой. Слои состоят из правильных шестиугольников с атомами углерода в вершинах. Расстояние между атомами в шестиугольниках составляет 0,141 нм, но между слоями расстояние значительно больше (0,335 нм). Это указывает на то, что силы взаимодействия между слоями сравнительно невелики, поэтому наблюдаемые

мягкость и маслянистость графита объясняются скольжением этих слоев один относительно другого.

В кристаллах графита атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

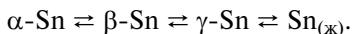
Карбин представляет собой твердое кристаллическое вещество. Атомы углерода находятся в состоянии sp -гибридизации, обуславливая линейную структуру карбина. В этом веществе чередуются тройные и одинарные связи:



В середине 80-х гг. прошлого века была обнаружена новая аллотропная разновидность углерода — *фуллерен*, молекулы которого являются сферическими, составленными из нескольких десятков атомов в состоянии sp^2 -гибридизации. Например, молекула фуллерена C_{60} состоит из 32 граней, 20 из которых являются шестиугольниками, а 12 — пятиугольниками.

Кремний и германий известны лишь в одной — алмазоподобной — форме.

Что касается олова, то для него известны три кристаллические модификации, устойчивые в различных температурных интервалах:



Наиболее известны серое олово ($\alpha\text{-Sn}$) и белое олово ($\beta\text{-Sn}$), существенно отличающиеся друг от друга по своим физическим и химическим свойствам. Имеющее структуру алмаза $\alpha\text{-Sn}$ при обычных условиях представляет собой серый порошок («оловянная чума»), обладает полупроводниковыми свойствами и образуется на поверхности белого олова при пониженных температурах (ниже $13,2^\circ\text{C}$); $\beta\text{-Sn}$ и $\gamma\text{-Sn}$ имеют металлическую структуру — они хорошо проводят электрический ток и обладают всеми характерными свойствами металлов.

Кремний и германий известны лишь в одной кристаллической модификации, подобной алмазу, и являются типичными полупроводниками. Что касается свинца, обладающего наиболее ярко выраженными металлическими свойствами из всех элементов рассматриваемой группы, то он представляет собой мягкий металл серебристо-белого цвета с плотной кубической упаковкой атомов.

По химическим свойствам C, Si и Ge в свободном состоянии представляют собой малоактивные вещества, но их

химическая активность существенно зависит от типа аллотропической модификации. Так, алмаз значительно более инертен, чем графит.

Графит становится более активным при повышенных температурах и при этих условиях вступает во взаимодействие со многими простыми и сложными веществами. При этом он может играть роль как окислителя, так и восстановителя, но восстановительная функция для него более характерна. Вот некоторые примеры:

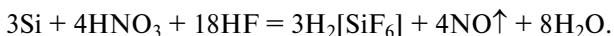
Углерод как окислитель: $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{Al}_4\text{C}_3$; $\text{C} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_4$.

Углерод как восстановитель:

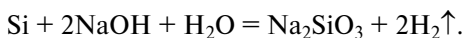
$\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$; $2\text{CuO} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2$.

Восстановительные свойства углерода лежат в основе карботермических методов получения металлов из их оксидов.

Кремний и германий растворяются в смеси концентрированных азотной и плавиковой кислот, причем азотная кислота играет роль окислителя, а плавиковая является источником лигандов, так как при этом образуются комплексные соединения кремния и германия:



Аналогично действует на кремний и германий смесь концентрированных азотной и соляной кислот. Кремний взаимодействует с горячим концентрированным раствором щелочи с образованием силикатов:



Аналогичная реакция для германия возможна только в присутствии окислителей.

Олово и свинец по разному относятся к концентрированной азотной кислоте: взаимодействие её с оловом ведет к образованию белого осадка гидратированного оксида олова (IV) неопределенного состава $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Условно этому соединению приписывается формула H_2SnO_3 и оно носит название β -оловянной кислоты:

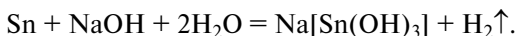


При тех же условиях свинец образует растворимый в воде нитрат свинца (II):



В этом проявляется более выраженный металлический характер свинца по сравнению с оловом.

Олово взаимодействует с растворами щелочей. При этом образуется комплексный тригидроксоаннат (II):



Свинец с щелочами не взаимодействует. На него не действуют и растворы таких сильных кислот, как H_2SO_4 и галогеноводородных, несмотря на то, что стандартный электродный потенциал свинца имеет отрицательную величину ($-0,13 \text{ В}$).

Причина этого явления в том, что сульфат свинца (II) и его галогениды малорастворимы. Поэтому при контакте свинца с растворами соответствующих кислот на его поверхности формируется защитная пленка этих солей.

Бинарные соединения. Гидроксиды. Элементы XIV группы образуют бинарные соединения как с более электроотрицательными элементами, чем они сами, так и с менее электроотрицательными элементами.

С водородом эти элементы, за исключением углерода, непосредственно не взаимодействуют, но известны их многочисленные гидриды, которые получают косвенным путём. Углерод и его аналоги, хоть и в разной степени, образуют гомоцепи, давая гидриды с общей формулой $\text{Э}_n\text{H}_{2n+2}$. Но если для углерода число таких соединений (алканов) практически неограничено, то гидриды кремния и германия (силаны и германы) образуют ограниченные ряды вплоть до Si_6H_{14} и Ge_9H_{20} соответственно. Для олова и свинца число гидридов еще меньше: это только два известных соединения для Sn (SnH_4 и Sn_2H_6) и единственное для свинца PbH_4 , отличающееся крайней неустойчивостью и существующее только при низких температурах. Это связано с весьма различной прочностью связей Э — Э. Энергии этих связей (кДж/моль) имеют следующие значения:

C — C : 347

Ge — Ge : 167

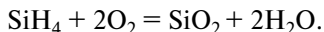
Si — Si : 175

Sn — Sn : 155

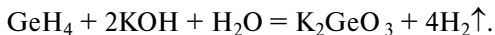
Метан CH_4 и некоторые другие низшие алканы можно получить действием свободного водорода на уголь, а водородные соединения других элементов этой группы образуются при действии алюмогидрида лития на галогениды:



В отличие от алканов, представляющих собой относительно малоактивные соединения, другие водородные соединения химически очень активны и самовоспламеняются на воздухе:



Метан гидролизу не подвергается, в то время как силан и герман в щелочных растворах гидролизуются:

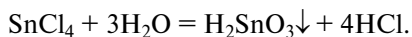


Галогениды элементов XIV группы получают, в основном, синтезом из простых веществ. Известны галогениды как типа ЭГ₂, так и ЭГ₄, но их свойства сильно различны в зависимости как от природы элемента, так и от природы галогена. Из тетрагалогенидов углерода наиболее изучены тетрафторид CF₄ и тетрахлорид CCl₄. Тетрафторид химически инертен в связи с высокой устойчивостью связи С — F. Тетрахлорид CCl₄ широко применяется в качестве негорючего растворителя. С увеличением атомного номера элемента и (или) галогена химическая устойчивость соединений ЭГ₄ в целом уменьшается, а их активность возрастает. Так, в отличие от CF₄ тетрафторид кремния частично гидролизуетс:



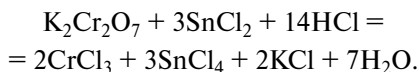
Образующийся при этом гексафторсиликат водорода (кремнефтористоводородная кислота) H₂SiF₆ является сильной двухосновной кислотой, а её соли — гексафторсилкаты — находят разнообразное промышленное применение, в частности, в качестве фторирующего агента.

Из тетрагалогенидов отметим тетрахлорид олова SnCl₄, представляющий собой бесцветную жидкость, дымящую на воздухе. Вода полностью гидролизует это соединение:

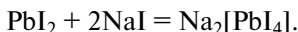


Для свинца устойчив только тетрафторид PbF₄, в обычных условиях существующий в виде желтых кристаллов. Тетрахлорид свинца — тяжелая маслянистая жидкость желтого цвета — быстро разлагается на дихлорид свинца и свободный хлор. Значительно более устойчивы комплексные хлориды свинца (IV), например гексахлороплюмбаты (IV).

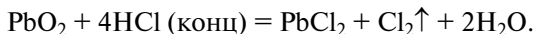
Химическая устойчивость дигалогенидов ЭГ_2 возрастает от углерода к свинцу. Для углерода и кремния дигалогениды малохарактерны, а PbГ_2 — устойчивые солеобразные соединения, малорастворимые в воде. В химической практике используется дихлорид олова, применяемый в качестве восстановителя для проведения окислительно-восстановительных реакций:



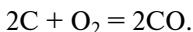
Дихлориды олова и свинца в растворах, содержащих избыток галогенид-ионов, образуют растворимые комплексные соединения с ионами типа $[\text{ЭГ}_3]^-$ или $[\text{ЭГ}_4]^{2-}$. Так, малорастворимый иодид свинца (II) легко переходит в раствор, содержащий достаточное количество ионов I^- :



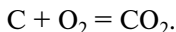
Все элементы XIV группы образуют оксиды ЭО и ЭО_2 , причем в группе сверху вниз происходит увеличение стабильности оксидов ЭО и уменьшение стабильности ЭО_2 . Проявлением этой закономерности является то, что монооксиды являются восстановителями, но это их свойство резко ослабевает с ростом атомного номера. Напротив, диоксиды в этом же направлении становятся всё более сильными окислителями. Так, PbO_2 легко окисляет концентрированную соляную кислоту до свободного хлора:



Все оксиды элементов XIV группы в обычных условиях представляют собой твердые вещества, и только углерод образует газообразные CO (монооксид углерода, угарный газ) и CO_2 (диоксид углерода, углекислый газ). Первый из этих оксидов крайне токсичен. Он является продуктом сгорания угля при недостатке кислорода:

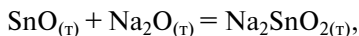


В избытке кислорода уголь сгорает, образуя диоксид:

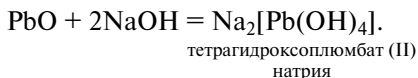


Оксиды SnO и PbO (желтый) имеют амфотерные свойства и поэтому взаимодействуют с веществами, имеющими как

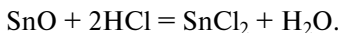
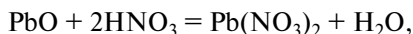
кислотный, так и основной характер, причем твёрдофазные реакции приводят к образованию диоксостаннатов (II) и диоксоплюмбатов (II):



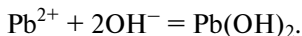
а при проведении реакции в водном растворе образуются гидроксостаннаты (II) и гидроксоплюмбаты (II):



Рассматриваемые оксиды в соответствии со своим амфотерным характером растворяются и в кислотах, при этом PbO следует растворять в азотной кислоте, так как в среде галогеноводородных или серной кислот реакция практически не протекает из-за образования малорастворимых солей свинца (II), но к SnO это не относится:



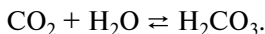
Оксиды ЭО непосредственно с водой не взаимодействуют, но им соответствуют малорастворимые в воде гидроксиды, получаемые действием щелочей на водные растворы солей:



Монооксиду углерода гидроксид не соответствует, так как он относится к категории несолеобразующих.

Гидроксиды $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$, подобно своим оксидам, амфотерны и взаимодействуют с веществами, обладающими кислотными и основными свойствами.

Оксиды ЭО₂, за исключением CO₂, — твердые вещества. По группе сверху вниз их кислотный характер ослабевает: так, газообразный диоксид углерода, растворяясь в воде, образует слабую кислоту H₂CO₃:

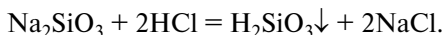


Это равновесие сильно смещено влево, поэтому в водном растворе доля молекул H₂CO₃ очень незначительна, а большая часть CO₂ содержится в растворе в виде гидратированных молекул CO₂ · aq.

Угольная кислота, будучи двухосновной, образует два ряда солей: *средние* (карбонаты) Na₂CO₃, CaCO₃ и другие и *кислые* (гидрокарбонаты) NaHCO₃ и Ca(HCO₃)₂ и другие.

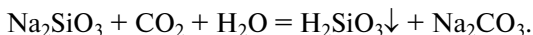
Диоксид кремния SiO_2 широко распространен в природе в виде кварца и морского песка. Хорошо образованные природные кристаллы кварца носят название горного хрусталя, а его окрашенные формы известны как аметист (фиолетовый), цитрин (желтый) и другие.

Будучи очень химически инертным веществом, SiO_2 не взаимодействует ни с водой, ни со многими другими активными веществами. Его гидроксид, называемый кремниевой кислотой, выпадает в виде белого студенистого осадка при действии растворов сильных кислот на растворы силикатов (так называются соли кремниевой кислоты H_2SiO_3):

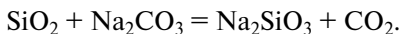


Приписываемая образуемому осадку формула H_2SiO_3 очень условна, так как на самом деле осадок не имеет определенного состава и представляет собой смесь гидратированных форм диоксида кремния $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

Кремниевая кислота очень слабая (слабее угольной) и поэтому при пропускании через растворы силикатов диоксида углерода она вытесняется из своих солей угольной кислотой:

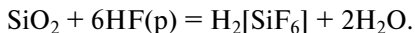


Слабые кислотные свойства диоксида кремния проявляются так же в том, что при сплавлении его с содой или с оксидами щелочных металлов получаются различные силикаты:

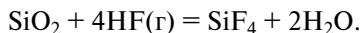


С оксидом натрия, в зависимости от соотношения Na_2O и SiO_2 , могут быть получены различные силикаты, число которых огромно, а отличаются они друг от друга, в основном, своей кристаллической структурой и химическим составом.

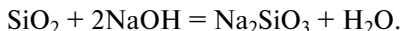
Ранее было указано, что SiO_2 отличается своей химической инертностью. Действительно, на него не действуют кислоты, за исключением плавиковой:



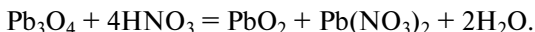
Если на SiO_2 действовать не раствором фтороводорода, а сухим газообразным HF , то вместо гексафторокремниевой кислоты $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ образуется тетрафторид кремния:



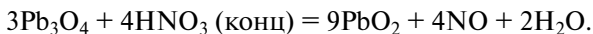
Со щелочами диоксид кремния взаимодействует крайне медленно:



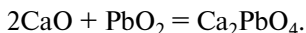
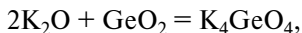
Диоксиды GeO_2 , SnO_2 и PbO_2 являются амфотерными, причем основной характер в этом ряду усиливается, а у PbO_2 уже преобладают основные свойства. В этом же ряду заметно ослабевают прочность связи $\text{Э} - \text{O}$. Для свинца известен оксид Pb_3O_4 (сурик) — вещество ярко-красного цвета, в котором свинец выступает в двух степенях окисления: +2 и +4, поэтому иногда его записывают в форме $\text{Pb}_2^{\text{II}}\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4$. Это соединение можно рассматривать как свинцовую соль ортосвинцовой кислоты Pb_2PbO_4 . При действии разбавленной азотной кислоты на сурик образуется диоксид свинца и нитрат свинца (II):



Концентрированная азотная кислота окисляет свинец Pb (II) до PbO_2 :



Высшие гидроксиды германия, олова и свинца только формально описываются упрощенными формулами $\text{H}_2\text{ЭO}_3$ или $\text{Э}(\text{OH})_4$. На самом деле они представляют собой соединения переменного состава типа $\text{ЭO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Соли этих гидроксидов, имеющих преимущественно кислотные свойства, называются германатами (например, K_4GeO_4), станнатами (K_4SnO_4) и плюмбатами (Ca_2PbO_4) и получаются при сплавлении соответствующих оксидов:

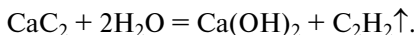
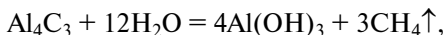


В растворе действием щелочи на гидроксиды этих элементов получают растворимые в воде гидроксокомплексы:



С элементами, более электроположительными, чем элементы XIV группы, последние образуют бинарные соединения, называемые *карбидами*, *силицидами*, *германидами*, *станнидами* и *плюмбидами*. Из таких соединений наибольший интерес представляют карбиды и силициды. Карбиды наи-

более активных металлов полностью гидролизуются, причем газообразным продуктом гидролиза может быть либо метан CH_4 , либо ацетилен C_2H_2 :



По этому признаку солеобразные карбиды подразделяются на *метаниды*, которые можно рассматривать как производные метана, в котором водород замещен на атомы металла, и *ацетилениды*, являющиеся производными ацетилена.

К *карбидам внедрения* относятся соединения углерода с большинством *d*-элементов. Это очень прочные, жароустойчивые вещества, обладающие рядом металлических свойств (например, высокой электропроводностью). Они образуются при внедрении атомов углерода в пустоты кристаллической решетки металла. Как правило, эти соединения являются нестехиометрическими и их формулы не отвечают валентностям образующих их элементов. Примерами могут служить TiC , ZrC , VC , Mo_2C , W_2C и другие.

Особый интерес представляют *карбиды с ковалентной связью*, к которым относятся карбид кремния SiC и карбид бора B_4C . Они отличаются очень высокой твердостью, сравнимой с твердостью алмаза, тугоплавкостью, жаропрочностью. В них атомы углерода соединены с атомами Si и B прочной ковалентной связью.

Применение элементов XIV группы и их соединений. Как простые вещества этой группы, так и соединения элементов находят самое широкое применение в различных областях. В виде простых веществ углерод в форме графита в больших количествах используется при изготовлении электродов для электролиза, из него вырабатывают жаропрочное оборудование в электротермии; кремний и германий служат для изготовления полупроводниковых устройств: олово и свинец используются в качестве конструкционных материалов, кроме того свинец в больших количествах расходуется для производства свинцовых аккумуляторов.

Соединения углерода (известняк) служат основным сырьем для изготовления строительных материалов. Диоксид кремния в виде кварца применяется для производства кварцевой аппаратуры.

Стекло, керамика, цемент — вот наиболее материалоемкие производства, где находят применение соединения углерода и кремния.

Многие соединения свинца являются пигментами для масляных красок: ярко-красный сурик Pb_3O_4 , хромовый желтый PbCrO_4 и другие. Оксид свинца (II) входит в состав оптического хрустала.

14.3.3. Элементы XV группы

В данную группу входят элементы азот N, фосфор P, мышьяк As, сурьма Sb, висмут Bi. Валентная электронная конфигурация этих элементов имеет вид ns^2np^3 и включает в себя три неспаренных электрона на подуровне np - и электронную пару на ns -подуровне. От азота к висмуту атомные радиусы увеличиваются, потенциалы ионизации уменьшаются, в связи с чем металлические свойства в этой последовательности нарастают: азот и фосфор представляют собой типичные неметаллы, мышьяк и сурьма — полуметаллы, а висмут проявляет металлические свойства. Для всех этих элементов низшая степень окисления, проявляемая в их водородных соединениях, равна -3 , а высшая $+5$, однако с ростом атомного номера отрицательная степень окисления становится все менее характерной, так же как и высшая степень окисления. Азот имеет наиболее широкий спектр степеней окисления — от -3 до $+5$. Наиболее характерными соединениями, где реализуется каждая из них, являются: аммиак NH_3 и катион аммония NH_4^+ (-3), гидразин N_2H_4 (-2), гидроксид аммиака NH_2OH (-1), азот в свободном состоянии N_2 (0), оксид N_2O ($+1$), оксид NO ($+2$), оксид N_2O_3 , азотистая кислота HNO_2 и ее соли нитриты ($+3$), диоксид азота NO_2 и его димер N_2O_4 ($+4$), оксид азота N_2O_5 , азотная кислота HNO_3 и ее соли нитраты ($+5$).

Азот, будучи кайносимметричным элементом, по своим свойствам существенно отличается от своих групповых аналогов. Это, прежде всего, выражается в том, что, вследствие отсутствия в основном состоянии его атомов d -подуровня, атом данного элемента не может образовывать более четырех ковалентных связей, причем три из них, за счет неспаренных электронов $2p$ -подуровня, образуются по обменному механизму, а одна — по донорно-акцепторному за счет пары электронов на $2s$ -подуровне.

Остальные элементы этой группы проявляют, главным образом, степени окисления +3 и +5, причем в группе сверху вниз все более характерной становится степень окисления +3 и менее характерной +5, так что последний представитель этой группы — висмут — имеет крайне ограниченное число соединений, где проявляется его высшая степень окисления. Это соли несуществующей висмутовой кислоты — висмутаты (например, висмутат натрия NaBiO_3), являющиеся очень сильными окислителями и при своем восстановлении превращающиеся в соединения висмута (III).

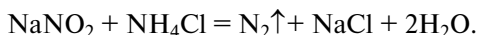
Нахождение в природе. Только один представитель этой группы — азот — содержится в природе в свободном состоянии. Он входит в состав атмосферы, где его содержание составляет около 78%. В связанном состоянии азот содержится в живых и растительных организмах в виде аминокислот и нуклеиновых кислот, а также входит в состав природных нитратов, называемых селитрами (KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca(NO}_3)_2$).

Фосфор, по сравнению с азотом, в природе встречается гораздо реже и только в виде соединений: апатитов $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ и $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, а также фосфорита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

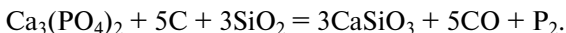
Остальные элементы этой группы встречаются в природе еще реже и их содержание в земной коре понижается от мышьяка (около 10^{-4} %) к висмуту (около 10^{-6} %). Все они входят в состав природных соединений, главным образом, сульфидов: аурипигмент As_2S_3 , реальгар As_4S_4 , антимонит Sb_2S_3 , тетрадимит $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$.

Получение в свободном состоянии. Главным источником азота является воздух, откуда азот получают методом фракционной перегонки, основанной на том, что главные компоненты воздуха — азот и кислород — имеют различные температуры кипения ($-195,8$ °C и $-192,87$ °C соответственно).

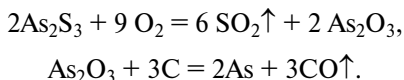
В лабораторных условиях азот можно получить при нагревании раствора, содержащего смесь нитрита натрия NaNO_2 и хлорида аммония:



Фосфор получают из природного фосфорита, восстанавливая его углем в смеси с песком при температуре $1\,500$ °C:



Мышьяк, сурьму и висмут получают из природных сульфидов методом обжига при избытке кислорода. В результате обжига получаются оксиды, которые затем восстанавливают углем. На примере As это происходит следующим образом:



Простые вещества. В обычных условиях азот представляет собой бесцветный газ, состоящий из двухатомных молекул N_2 . Атомы в этой молекуле связаны между собой прочной тройной связью. Остальные элементы этой группы в свободном состоянии представляют собой твердые вещества, образующие несколько аллотропных модификаций. Так, для фосфора известны три модификации: белый, красный и черный фосфор.

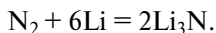
Белый фосфор представляет собой мягкое кристаллическое вещество желтоватого цвета, имеющее молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся молекулы P_4 тетраэдрического строения. Межмолекулярные связи в кристаллах слабы, поэтому белый фосфор легкоплавок ($t_{\text{пл}} = 44^\circ\text{C}$), мягок (легко режется ножом), летуч. Это вещество отличается высокой химической активностью — белый фосфор легко окисляется кислородом воздуха, причем окисление сопровождается свечением, он легко самовоспламеняется, поэтому его хранят под слоем воды. Белый фосфор крайне токсичен.

Красный фосфор образуется из белого при длительном нагревании последнего при температуре 320°C . Это аморфное твердое вещество, представляющее собой полимер $(\text{P}_4)_n$. По сравнению с белым красный фосфор значительно меньше реакционноспособен, плавится при более высокой температуре (600°C), нелетуч, нетоксичен. Длительным нагреванием до 200°C и при высоком давлении красный фосфор можно превратить в **черный фосфор** — это хрупкое твердое вещество, жирное на ощупь, обладающее полупроводниковыми свойствами.

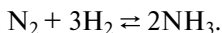
Мышьяк и сурьма также существуют в нескольких аллотропных модификациях, среди которых различают неметаллические модификации (желтый мышьяк, желтая сурьма) и металлические. Неметаллические модификации малоустойчивы и склонны превращаться в металлические — серое (As)

и серебристо-белое (Sb) вещества. Висмут известен только в виде металлической модификации. Это металл серебристо-белого цвета с легким желтоватым оттенком, отличающийся хрупкостью и низкой температурой плавления (271 °C).

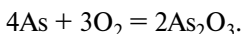
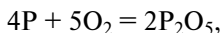
В химическом отношении азот представляет собой очень инертное вещество, в обычных условиях взаимодействующее только с литием:



В присутствии катализатора (Fe) при температуре 400 °C и под давлением 200 атм азот обратимо реагирует с водородом с образованием аммиака:

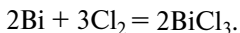
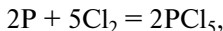


Остальные элементы группы более реакционноспособны. Они сгорают на воздухе, при этом фосфор окисляется до P_2O_5 , а мышьяк, сурьма и висмут образуют оксиды $\text{Э}_2\text{O}_3$:

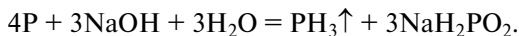


С водородом все элементы, за исключением азота, непосредственно не взаимодействуют, но их водородные соединения могут быть получены косвенным путем.

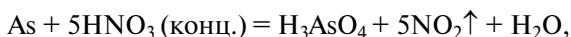
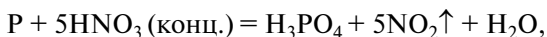
С галогенами азот непосредственно не реагирует, остальные же представители этой группы взаимодействуют энергично, причем фосфор и сурьма дают соединения типа ЭГ_3 , а мышьяк, сурьма и висмут образуют тригалогениды:



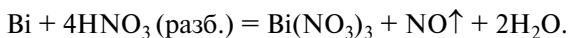
С водой взаимодействует только фосфор, но для протекания этой реакции необходима щелочная среда:



Концентрированная азотная кислота, являясь сильным окислителем, взаимодействует со всеми представителями рассматриваемой группы, за исключением азота и висмута (в случае висмута реакция не протекает за счет пассивации металла):



Висмут легко взаимодействует с разбавленной азотной кислотой:



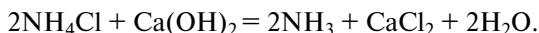
Бинарные соединения. Гидроксиды. Бинарные соединения элементов XV группы, в зависимости от соотношения электроотрицательностей соединенных атомов, содержат в своем составе эти элементы либо в качестве электроотрицательной, либо электроположительной части соединения.

Водородные соединения с общей формулой ЭН_3 изучены для всех элементов этой группы за исключением висмута. Все они представляют собой газообразные вещества, устойчивость которых по группе сверху вниз резко падает. Так, NH_3 вполне устойчивое соединение, а BiH_3 настолько термодинамически неустойчив, что при обычных условиях распадается через несколько минут после получения. Молекулы ЭН_3 имеют форму тригональной пирамиды с атомом Э в вершине. Все они полярны, но дипольный момент резко уменьшается от NH_3 до SbH_3 , так же как и прочность связи Э — Н.

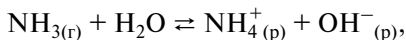
Из водородных соединений наибольшее значение имеет аммиак NH_3 , служащий сырьем для промышленного производства азотных удобрений, в качестве теплоносителя в холодильных установках, а также применяемый для получения целого ряда различных практически важных азотсодержащих веществ.

Следует отметить: поскольку относительная электроотрицательность азота (3,0) значительно больше электроотрицательности водорода (2,1), то правильнее изображать химическую формулу аммиака в виде H_3N и называть его «нитрид водорода», но в силу сложившихся в химии традиций в большинстве учебников и монографий сохраняется формула NH_3 .

В промышленности аммиак получают прямым синтезом из простых веществ по реакции, уже приводившейся ранее. В лаборатории его получают действием щелочей на соли аммония:



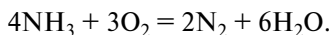
В обычных условиях аммиак представляет собой бесцветный газ с резким запахом. Он очень хорошо растворим в воде: при 0 °С в одном объёме воды растворяется до 1 200 объёмов аммиака. Его водные растворы известны как «нашатырный спирт». В растворе NH_3 устанавливается равновесие



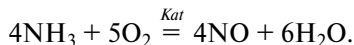
поэтому раствор имеет щелочную реакцию за счет наличия в нем гидроксид-анионов OH^- . Это равновесие сильно сдвинуто влево, т. е. аммиак проявляет свойства слабого основания.

Ион NH_4^+ (катион аммония) во многом похож на катионы щелочных металлов, особенно K^+ . Поэтому соли, содержащие этот катион, во многом схожи с солями щелочных металлов: они, как правило, хорошо растворимы в воде, их растворы бесцветны.

В атмосфере кислорода аммиак сгорает с образованием свободного азота:

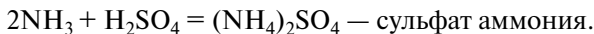
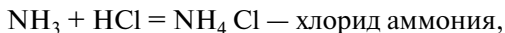


Та же реакция в присутствии катализатора (платиновые металлы) протекает иначе:

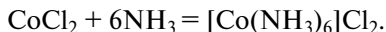
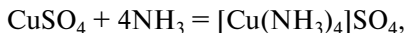


Этот процесс имеет большое практическое значение, так как газообразный оксид азота NO (II) является исходным звеном для промышленного производства азотной кислоты.

Аммиак взаимодействует с кислотами, образуя многочисленные *соли аммония*:



В комплексных соединениях аммиак играет роль лиганда: с избытком NH_3 в растворах солей многих переходных металлов образуются комплексные соединения, называемые *аммиакатами*:



Как аммиак, так и катион аммония содержат азот в его низшей степени окисления (–3), поэтому в окислительно-

восстановительных реакциях они выступают только как *восстановители*:



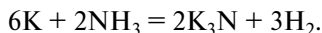
Остальные элементы XV группы также имеют водородные соединения, аналогичные аммиаку: фосфин PH_3 , арсин AsH_3 , стибин SbH_3 . Фосфин в кислых растворах превращается в аналог NH_4^+ — в катион фосфония:



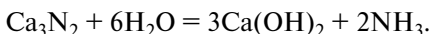
Катион PH_4^+ , подобно аммиаку, образует соли фосфония, но они гораздо менее устойчивы, чем соли аммония:



Активные металлы — щелочные и щелочноземельные — способны замещать водород в аммиаке:



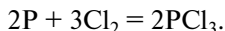
В результате получаются бинарные соединения, где азот играет роль более электроотрицательного элемента. Они называются *нитридами*. Это твердые вещества, взаимодействующие с водой с образованием аммиака и соответствующего основания:



Аналогичные соединения (фосфиды, арсениды, стибиды) известны и для других представителей XV группы.

Элементы рассматриваемой группы имеют *галогениды* двух типов: ЭГ_3 и ЭГ_5 . Здесь исключением является только азот: его галогениды, кроме NF_3 , крайне неустойчивы и разлагаются со взрывом. Трифторид азота не гидролизует и в воде не растворяется.

Галогениды элементов XV группы обычно получают непосредственным взаимодействием простых веществ:

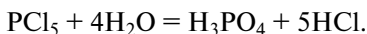
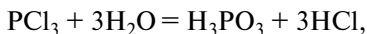


При избытке галогена образуются галогениды ЭГ_5 .

При нагревании ЭГ_5 распадаются:

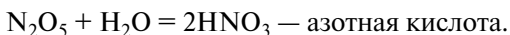
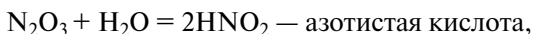


Все галогениды — как ЭГ_3 , так и ЭГ_5 — гидролизуются:

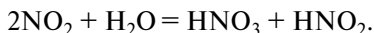


Азот имеет *оксиды*, соответствующие всем положительным степеням окисления: (+1) N_2O , (+2) NO , (+3) N_2O_3 , (+4) NO_2 , (+5) N_2O_5 . Остальные элементы группы образуют только такие оксиды, где их степень окисления равна +3 и +5.

Из пяти известных оксидов азота два — N_2O и NO — не взаимодействуют с водой и, таким образом, не являются ангидридами кислот. Остальные оксиды носят кислотный характер. Они взаимодействуют с водой с образованием кислот:



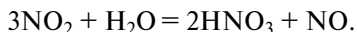
Оксид азота (IV) с водой даёт две кислоты — азотную и азотистую:



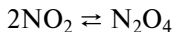
Азотистая кислота в обычных условиях неустойчива и самопроизвольно распадается:



Поэтому в обычных условиях взаимодействие NO_2 с водой происходит по уравнению



Характерной особенностью оксида азота (IV) является его склонность к димеризации, причем процесс димеризации экзотермичен ($\Delta H < 0$). Вследствие этого равновесие



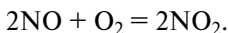
при повышении температуры смещается в сторону образования NO_2 , а при понижении — в сторону димера N_2O_4 . Оксид NO_2 (IV) имеет характерную бурую окраску («бурый газ»), а N_2O_4 бесцветен. Поэтому нагревание смеси NO_2 и N_2O_4 приводит к усилению бурой окраски газовой смеси, а охлаждение — к ослаблению вплоть до полного исчезновения окраски при достаточно низкой температуре.

Все оксиды азота, за исключением N_2O_5 , — газообразные вещества, и только оксид азота (V) представляет собой

кристаллическое кристаллическое вещество белого цвета, отличающееся неустойчивостью, причем при повышенных температурах разлагающееся со взрывом:

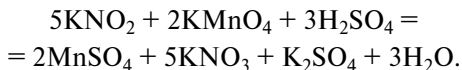
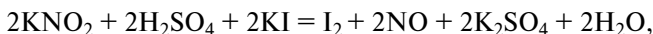


Оксид азота (II) — бесцветный газ, но легко окисляется кислородом воздуха, превращаясь в NO_2 (буреет на воздухе):



Как N_2O_3 , так и N_2O_5 являются кислотными оксидами, которым в качестве гидроксидов соответствуют азотистая и азотная кислоты соответственно.

Азотистая кислота HNO_2 существует только в растворах и имеет голубую окраску. Это довольно слабая кислота, о чем свидетельствует малое значение её константы кислотности, равное $3 \cdot 10^{-4}$. Её соли называются *нитритами*. В азотистой кислоте и в нитритах азот имеет промежуточную степень окисления (+3), поэтому они в окислительно-восстановительных реакциях могут выступать как в роли окислителя, так и в роли восстановителя:

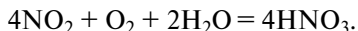


Характерно, что эти реакции — в первой из которых NO_2^- выступает как окислитель, а во второй — как восстановитель — осуществимы только в кислой среде. В нейтральной же и в щелочной никакого взаимодействия не происходит. Это связано с тем, что в кислой среде свободных анионов NO_2^- практически нет, так как в этих условиях они, присоединив протоны, выступают в виде HNO_2 . Таким образом, азотистая кислота обладает гораздо большей окислительно-восстановительной активностью, чем её соли нитриты.

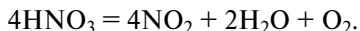
Азотная кислота HNO_3 является одним из важнейших неорганических соединений. Обычно применяют так называемую концентрированную азотную кислоту, представляющую собой 68%-ный водный раствор.

В промышленности азотную кислоту получают исходя из оксида азота (II), образующегося при каталитическом окислении аммиака (см. выше). Далее NO окисляют до NO_2 , раство-

рение которого в воде при избытке воздуха приводит к образованию HNO_3 :



Концентрированная азотная кислота — бесцветная жидкость, буряющаяся при хранении в результате разложения:

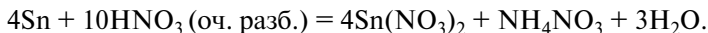


Это очень сильная кислота, взаимодействующая со всеми металлами, за исключением Au, Pt, Rh, Ir, Ti, Ta. Однако с ней не взаимодействуют и такие достаточно активные металлы, как Al, Cr, Fe, Ni, Bi: они пассивируются за счет образования на поверхности защитных оксидных пленок.

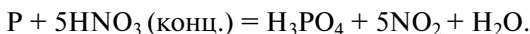
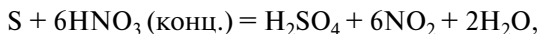
Отличительной особенностью азотной кислоты является то, что она окисляет металлы главным образом не за счет катионов водорода, как это характерно для других сильных кислородных кислот, а за счет своего аниона NO_3^- . Поэтому продуктами взаимодействия HNO_3 с металлами, наряду с нитратами, выступают, как правило, оксиды азота, являющиеся продуктами восстановления самой азотной кислоты. Вид оксида определяется концентрацией кислоты и природой металла. Концентрированная азотная кислота восстанавливается металлами, главным образом, до NO_2 :



Разбавленная азотная кислота может восстанавливаться до различных газообразных продуктов: N_2 , N_2O , NO. В процессе взаимодействия HNO_3 с такими металлами как Mn и Mg в выделяющейся газовой смеси присутствует также и H_2 , содержание которого может достигать 80%. В целом можно утверждать: чем более разбавлена HNO_3 и чем активнее взаимодействующий с нею металл, тем более глубоко восстанавливается азотная кислота. Предельным продуктом этого восстановления является катион аммония, который образуется при взаимодействии с металлами очень разбавленной азотной кислоты (менее 5%):



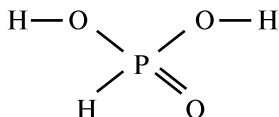
Концентрированная азотная кислота, являясь очень сильным окислителем, окисляет и многие неметаллы, часто до высшей степени окисления:



Другие представители XV группы имеют два типа оксидов: $\text{Э}_4\text{O}_6$ и $\text{Э}_4\text{O}_{10}$. Они представляют собой димеры, но часто их записывают в виде мономеров: $\text{Э}_2\text{O}_3$ и $\text{Э}_2\text{O}_5$. Оксид Bi_2O_5 не известен. Для одного и того же элемента оксид $\text{Э}_2\text{O}_3$ по сравнению с оксидом $\text{Э}_2\text{O}_5$ в большей степени проявляет основные свойства и в меньшей степени кислотные по сравнению с $\text{Э}_2\text{O}_5$. В ряду однотипных оксидов по группе сверху вниз кислотный характер убывает, а основной — усиливается.

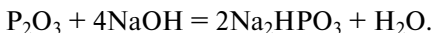
Оба оксида фосфора P_2O_3 и P_2O_5 — кислотные. Их гидроксидами являются фосфористая кислота H_3PO_3 и ортофосфорная H_3PO_4 соответственно. Ортофосфорная кислота, теряя воду, превращается в метафосфорную HPO_3 .

Фосфористая кислота, несмотря на наличие в её составе трех атомов водорода, является двухосновной, так как один из этих атомов водорода соединен с фосфором не через кислород, как два других, а непосредственно, что видно из графической формулы:



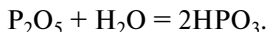
Поэтому формулу H_3PO_3 точнее было бы представлять в виде $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$.

Соли фосфористой кислоты — *фосфиты* — могут быть получены действием щелочей на оксид фосфора (III):

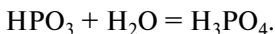


Соединения фосфора (III) являются сильными восстановителями.

Оксид фосфора (V) P_2O_5 представляет собой белый очень гигроскопичный порошок, часто используемый для осушки газов. Поглощая воду, он превращается в метафосфорную кислоту:

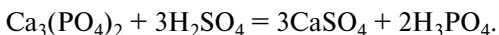


Последняя при дальнейшей гидратации превращается в ортофосфорную:



Фосфорные кислоты, в которых фосфор имеет степень окисления +5, весьма многочисленны и разнообразны. Наряду с орто- и метафосфорной кислотами можно упомянуть пирофосфорную $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, полиметафосфорную $(\text{HPO}_3)_n$ и другие.

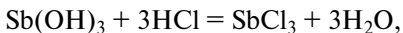
Наибольший интерес представляет трехосновная ортофосфорная кислота H_3PO_4 . В свободном состоянии она существует в виде бесцветной сиропообразной жидкости, хорошо растворимой в воде. Это кислота средней силы, диссоциирующая по трем ступеням, каждой из которых соответствует своя константа диссоциации K (см. гл. 9). Ортофосфорная кислота образует ряд солей: *средние соли*, содержащие анион PO_4^{3-} и называемые ортофосфатами ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), и *кислые* — дигидроортофосфаты с анионом H_2PO_4^- ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) и гидроортофосфаты с анионом HPO_4^{2-} (CaHPO_4). В промышленности ортофосфорную кислоту получают из природного фосфорита по реакции



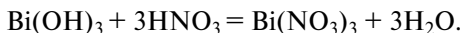
Оксиды типа $\text{Э}_2\text{O}_3$ известны и для других элементов XV группы. В ряду As_2O_3 — Sb_2O_3 — Bi_2O_3 основные свойства оксидов возрастают: As_2O_3 амфотерен с преобладанием кислотных свойств, у Sb_2O_3 кислотная и основная функции выражены приблизительно в одинаковой степени, а Bi_2O_3 является основным оксидом. В соответствии с этим гидроксид, соответствующий оксиду мышьяка (III) — это слабая мышьяковистая кислота, известная в двух формах: ортоформа (H_3AsO_3) и метаформа (HAsO_2). Обе формы мышьяковистой кислоты в свободном состоянии не выделены, но существуют их соли: ортоарсениты (Na_3AsO_3) и метаарсениты (NaAsO_2).

Оксид сурьмы (III) амфотерен, а соответствующий ему гидроксид можно получить действием щелочи на растворы солей сурьмы (III) в виде белого осадка неопределенного состава $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, которому условно приписывают простейшую формулу $\text{Sb}(\text{OH})_3$ или HSbO_2 .

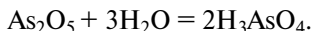
Это соединение в силу своего амфотерного характера может растворяться как в кислотах, так и в щелочах:



Гидроксид, соответствующий Bi_2O_3 , является основанием: $\text{Bi}(\text{OH})_3$. Он, как и Bi_2O_3 , легко растворяется в кислотах, но нерастворим в щелочах:



Оксиды As_2O_5 известны для As и Sb, а Bi_2O_5 не существует. As_2O_5 хорошо растворим в воде с образованием ортомышьяковой кислоты:

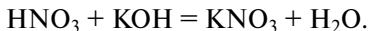


H_3AsO_4 — кислота средней силы, но несколько слабее ортофосфорной. Так же как и последняя, она образует три ряда солей: *средние* — ортоарсенаты и *кислые* — дигидроортоарсенаты и гидроортоарсенаты.

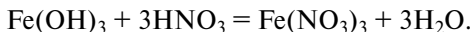
Гидроксид, соответствующий Sb_2O_5 , не получен.

Соли элементов XV группы. Азот и фосфор в соответствии с присущим им неметаллическим характером являются аниогенами и образуют соли, являющиеся производными кислот, которые характерны для этих элементов. Сюда же относится и мышьяк, для которого неметаллические свойства присущи в большей степени, чем металлические. Сурьма, имеющая амфотерные гидроксиды, в состоянии окисления +3 может быть как катионогеном, так и анионогеном. Что же касается висмута, то он, главным образом, образует соли, в которых выступает в роли катиона Bi^{3+} .

Среди солей азота наибольший интерес представляют нитраты. Все они хорошо растворимы в воде и могут быть получены нейтрализацией азотной кислоты:



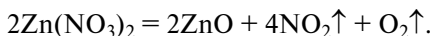
Растворы азотной кислоты легко взаимодействуют и с малорастворимыми основаниями:



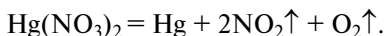
При нагревании нитраты подвергаются диссоциации, причем характер продуктов распада определяется природой катиона. Так, нитраты наиболее активных металлов (главным образом, щелочных) при нагревании разлагаются на соответствующие нитриты и свободный кислород:



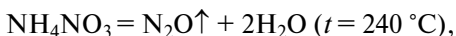
Нитраты металлов средней активности, располагающиеся в электрохимическом ряду между магнием и медью, термически диссоциируют на оксид металла, оксид азота (IV) и кислород:



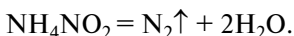
Нитраты наименее активных металлов разлагаются с образованием свободного металла:



Термическая диссоциация солей аммония зависит от природы аниона. Так, нитрат аммония разлагается следующим образом:



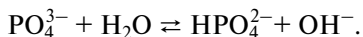
а нитрит аммония уже при слабом нагревании (до $70\text{ }^\circ\text{C}$) образует свободный азот:



Фосфаты щелочных металлов и аммония хорошо растворимы в воде, а большинство фосфатов других металлов — малорастворимые соединения. В ряду ортофосфат — гидроортофосфат — дигидроортофосфат растворимость солей, как правило, возрастает. Это имеет место, например, в ряду

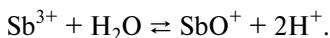
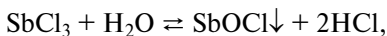


Средние фосфаты щелочных металлов подвергаются гидролизу по аниону, поэтому их растворы имеют сильнощелочную реакцию:



Арсениты, так же как и арсенаты, как правило, малорастворимы, за исключением солей щелочных металлов и аммония.

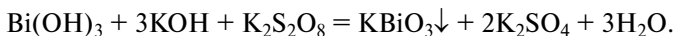
Сурьма может давать соли, в которых она содержится в виде катиона Sb^{3+} , но эти соли сильно подвержены гидролизу. Поэтому при их разбавлении выпадает белый осадок основной соли сурьмы (III):



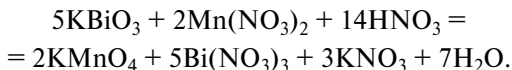
Чтобы предотвратить выпадения осадка хлорида оксо-сурьмы (III), в раствор добавляют концентрированную соляную кислоту, способствующую смещению равновесия в левую сторону.

Растворы солей висмута (III) также гидролизуются подобным образом.

Несмотря на то, что для висмута соединения со степенью окисления +5 нехарактерны, все же при действии сильных окислителей на гидроксид висмута (III) в щелочной среде из раствора выпадает коричневый осадок соли не существующей в свободном состоянии висмутовой кислоты HBiO_3 , где степень окисления висмута равна +5. Так, если в качестве окислителя взять пероксодисульфат калия, то реакция образования KBiO_3 выражается уравнением



Висмутаты являются очень сильными окислителями и способны окислить Mn^{2+} до MnO_4^- :



Применение элементов XV группы и их соединений. Наибольшее применение имеют соединения азота и фосфора, так как эти два элемента необходимы для жизнедеятельности растений. Как азотные, так и фосфорные удобрения производятся в огромных количествах во всем мире. В качестве азотных удобрений используются водные растворы аммиака, нитраты натрия и калия, нитрат аммония, сульфат аммония, карбамид (мочевина) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

Фосфорные удобрения используются в виде суперфосфата $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и преципитата CaHPO_4 . Большое значение имеют удобрения, содержащие одновременно два или три необходимых для растений элемента, к которым относятся азот, фосфор и калий. К таким смешанным удобрениям относятся аммофос — смесь $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ с $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ — и тройное удобрение — нитрофоска, состоящее из $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, NH_4NO_3 , а также хлорида или сульфата калия.

Азотная кислота, являющаяся сырьем для производства азотных удобрений, служит также окислителем во многих химических процессах, например в производстве красителей, лаков, а также для получения взрывчатых веществ.

Красный фосфор в больших количествах используется в производстве спичек и многочисленных фосфорорганических веществ. Фосфор также входит в состав некоторых полупроводников, например GaP, InP.

Соединения мышьяка применяются в медицине, в сельском хозяйстве в качестве средств для уничтожения насекомых (инсектициды).

Сурьма служит для изготовления аккумуляторных пластин. Сплав со свинцом (типографский сплав) содержит от 5 до 30% сурьмы.

Висмут применяется для производства легкоплавких сплавов, а его соединения нашли применение в медицине и ветеринарии.

14.3.4. Элементы XVI группы

В данную группу входят кислород (O), сера (S), селен (Se), теллур (Te), полоний (Po). Все эти элементы в совокупности носят групповое название «халькогены» от греческих слов «халкос» — медь и «генос» — происхождение. Такое название эти элементы получили по той причине, что в природе они часто встречаются в виде соединений с медью.

Валентная электронная конфигурация атомов халькогенов в невозбужденном состоянии имеет вид ns^2np^4 , т. е. на подуровне np их атомы имеют одну электронную пару и два неспаренных электрона. Для кислорода, атом которого не имеет вакантного d -подуровня, эта конфигурация является единственно возможной, для других же элементов, атомы которых имеют незанятый nd -подуровень, становится возможным промотирование валентных электронов с np - или с ns -орбиталей, занятых электронной парой, на свободные nd -орбитали, что расширяет валентные возможности групповых аналогов кислорода.

В своих водородных соединениях все халькогены имеют степень окисления -2 , а наиболее характерные положительные степени окисления для них (кроме кислорода) $+4$ и $+6$.

Кислород в подавляющем большинстве своих соединений проявляет степень окисления -2 и только в пероксиде водорода и в пероксосоединениях, где имеется атомная группировка $-O-O-$, его степень окисления равна -1 . Имеется единственное соединение кислорода, где его формальная степень окисления имеет значение $+2$ — это фторид кислорода (OF_2). Следует упомянуть молекулярные ионы кислорода,

которые можно рассматривать как продукт присоединения электрона к молекуле кислорода: это надпероксид-ион (или супероксид) O_2^- и озонид-ион O_3^- , встречающиеся в соединениях щелочных металлов.

Все халькогены, кроме малоизученного радиоактивного Po, проявляют свойства неметаллов, но с увеличением атомного номера неметаллические свойства постепенно ослабевают: селен и еще более теллур представляют полуметаллы, а полоний — металл. Это связано с тем, что в группе сверху вниз закономерно возрастают атомные радиусы и уменьшаются энергии ионизации атомов и, наряду с этим, в такой же последовательности убывают электроотрицательность и энергия сродства к электрону.

Как это всегда бывает в группах *p*-элементов, с ростом атомного номера высшая степень окисления +6 становится все менее характерной и все более предпочтительной выступает степень окисления +4, а для полония вполне обычной становится +2.

Важным свойством халькогенов является образование гомоцепей, но выражено оно для этих элементов в разной степени: кислород проявляет это свойство лишь в неустойчивых соединениях пероксидного типа (пероксиды, надпероксиды), а также в молекуле озона O_3 . Наибольшей склонностью к образованию цепей из одинаковых атомов обладает сера, для которой известны цепи и циклы, образованные множеством атомов. Это свойство, но в меньшей степени, характерно для селена и теллура.

Нахождение в природе. Наиболее распространенным в природе элементом является кислород, на долю которого приходится около 49% от общей массы земной коры. Кислород существует как в свободном состоянии (атмосферный кислород), так и связанном — он входит в состав воды и многочисленных природных соединений — карбонатов, силикатов, кварца, базальтов и многих других горных пород и минералов. Аллотропная модификация кислорода — озон (O_3) — входит в состав атмосферы и сосредоточен в основном в ее нижнем слое — тропосфере.

Озон имеет очень важное экологическое значение: он защищает поверхность нашей планеты от ультрафиолетового излучения, исходящего от солнца и губительного для живых организмов. Под воздействием антропогенных факторов со-

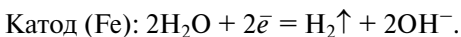
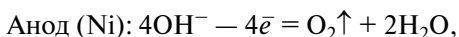
держание озона уменьшается, возникают так называемые «озоновые дыры», мигрирующие над поверхностью Земли и достигающие площади более миллиона км².

Содержание в природе других элементов XVI группы не столь значительно и резко убывает с ростом порядкового номера элемента: содержание серы составляет около $5 \cdot 10^{-3}$ атомных процентов, а на долю полония приходится лишь 10^{-14} . Сера существует в природе как в свободном состоянии (самородная сера, имеющая вулканическое происхождение), так и в связанном, в виде многочисленных природных сульфидов, сульфатов и других минералов.

Селен часто содержится в качестве примеси в некоторых природных сульфидах: железном колчедане, медном колчедане и некоторых других. Собственные природные соединения селена очень редки и встречаются в виде селенидов. В основном селен получают из шламов, накапливающихся в электролитических ваннах при электрохимическом рафинировании меди.

Теллур, несмотря на его меньшую по сравнению с селеном распространенность, имеет больше собственных минералов, которые, в основном, представляют собой теллуриды некоторых металлов. Среди них можно упомянуть калверит AuTe_2 , гессит Ag_2Te , теллуrowисмутат Bi_2Te_3 , но, как и для селена, основным источником получения теллура служит шлам электролизных ванн, где среднее его содержание достигает нескольких процентов.

Простые вещества. Получение простых веществ. В промышленности кислород получают методом фракционной перегонки сжиженного воздуха, а также электролизом воды, причем электролизу подвергается слабый водный раствор щелочи, поскольку электропроводность чистой воды ничтожно мала. Водород и кислород, являющиеся продуктами электролиза, выделяются соответственно на катоде и аноде в результате протекания следующих электродных процессов:



В лаборатории кислород получают, главным образом, путем термического разложения некоторых кислородсодержащих соединений, например:



Серу в промышленности получают несколькими способами, в зависимости от характера сырья. Самородную серу, содержащуюся в виде включений в горные породы, сначала переводят в расплавленное состояние перегретым водяным паром, после чего выдавливают из земли сжатым воздухом. В больших количествах сера образуется при очистке сырой нефти и природного газа от сероводорода H_2S .

Селен и теллур, как указывалось выше, извлекают из шламов электролизных ванн в результате ряда сложных технологических процессов.

Из всех халькогенов только кислород в обычных условиях представляет собой газ, состоящий из двухатомных молекул O_2 . Он бесцветен, не имеет ни запаха, ни вкуса. Растворимость кислорода в воде незначительна: при $20\text{ }^\circ\text{C}$ в 1 литре воды растворяется около 30 мл кислорода. Несмотря на это, содержащегося в воде кислорода вполне достаточно для поддержания жизни организмов, обитающих в воде.

При температуре $-183\text{ }^\circ\text{C}$ кислород сгущается, превращаясь в жидкость голубого цвета, а при $-219\text{ }^\circ\text{C}$ затвердевает, образуя кристаллическое вещество синего цвета.

Аллотропная разновидность кислорода — *озон* — в отличие от обычного кислорода состоит из трехатомных молекул O_3 . Это ядовитый газ с резким запахом, при высоких концентрациях окрашен в синий цвет. В жидком состоянии озон имеет синюю окраску, а в твердом — темно-фиолетовую. Плавится и кипит озон при несколько более высоких температурах, чем кислород: его температура плавления составляет $-193\text{ }^\circ\text{C}$, а температура кипения $-112\text{ }^\circ\text{C}$. Растворимость озона в воде выше, чем растворимость кислорода, но его растворы крайне неустойчивы. Молекула O_3 имеет угловую форму, угол между связями $\text{O} - \text{O}$ составляет около 116° .

Другие представители XVI группы являются твердыми кристаллическими веществами: сера — желтого цвета, селен и теллур — темно-серого, а полоний — серебристо-белого. Переход от неметаллических свойств (сера) к металлическим (полоний) отражается и на электрофизических свойствах простых веществ: сера не проводит электрический ток, селен и теллур

обладают полупроводниковыми свойствами, а полоний — металлический проводник.

Как и кислород, остальные халькогены также имеют аллотропные модификации. Сера в обычных условиях устойчива в виде α -S — это ромбическая сера, представляющая собой желтые кристаллы, не имеющие ни вкуса, ни запаха. При температуре выше 95°C α -S обратимо переходит в моноклинную β -S. Обе модификации состоят из восьмиатомных молекул S_8 кольцеобразной формы, эти молекулы отличаются друг от друга взаимным расположением атомов.

При температуре 119°C сера плавится, превращаясь в легкоподвижную жидкость. При дальнейшем повышении температуры вязкость жидкой серы постепенно увеличивается, достигает максимума при 250°C , после чего снова уменьшается. При 445°C сера закипает, и если продолжать увеличивать температуру, то цвет паров изменяется в последовательности: оранжевый—красный—желтый. Это связано с разрушением молекул S_8 и превращением их в S_6 , S_4 , S_2 , а выше 1500°C пары состоят из одноатомных молекул.

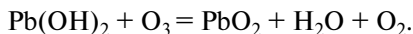
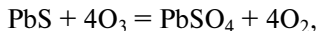
В воде сера нерастворима, но растворяется в сероуглероде и в некоторых органических растворителях.

Селен и теллур также имеют аллотропные модификации. Наиболее устойчивыми из них являются серая форма селена и металлоподобная серебристо-белая для теллура.

По *химическим свойствам* кислород сильно отличается от остальных халькогенов. Прежде всего, он обладает высокой химической активностью и непосредственно взаимодействует с большинством как простых, так и сложных веществ. Из простых веществ с ним непосредственно не реагируют только благородные газы, галогены (за исключением фтора) и некоторые малоактивные металлы. Во многих случаях для осуществления этого взаимодействия необходимо *инициирование* — повышение температуры до определенного предела, после чего реакция с кислородом протекает самопроизвольно, как правило, с выделением тепла и света, т. е. в форме горения. Тлеющая лучинка, внесенная в атмосферу кислорода, ярко вспыхивает, так как он поддерживает горение. Это используется для обнаружения кислорода.

Взаимодействуют с кислородом и многие сложные вещества. Так, при сгорании углеводородов выделяется большое количество тепла, что лежит в основе использования последних в качестве источников энергии.

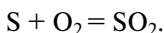
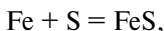
Еще более реакционноспособен озон, являющийся сильнейшим окислителем: он взаимодействует даже с такими веществами, на которые кислород не действует: черный сульфид свинца PbS превращается в белый сульфат PbSO_4 , а белый гидроксид свинца (II) переходит в оксид свинца (IV) коричневого цвета:



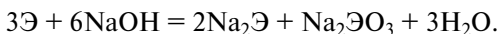
Озон, в отличие от кислорода, неустойчив и самопроизвольно распадается, причем разложение озона происходит с выделением тепла, поэтому чистый озон взрывоопасен:



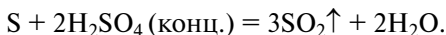
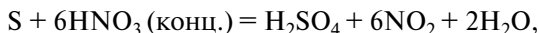
Сера в обычных условиях малоактивна, но при повышенных температурах взаимодействует со многими простыми веществами, проявляя свойства как окислителя (в основном, с металлами), так и восстановителями (с активными неметаллами):



При кипячении в растворах щелочей сера, селен и теллур диспропорционируют:



Сера растворяется при кипячении в концентрированных азотной и серной кислотах:



Аналогично взаимодействует с этими кислотами и селен, но азотная кислота окисляет его до H_2SeO_3 , так как для Se степень окисления +4 более характерна, чем +6.

Бинарные соединения. Гидроксиды. В бинарных соединениях кислород всегда играет роль более электроотрицательного элемента, чем его партнер, и эти соединения (оксиды) уже частично описаны в предыдущих разделах.

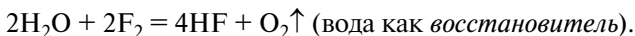
Все халькогены, за исключением полония, имеют водородные соединения с общей формулой $\text{H}_2\text{Э}$ (H_2O , H_2S , H_2Se ,

H_2Te). Во всех этих соединениях электроотрицательность халькогена больше, чем электроотрицательность водорода, поэтому, по правилам номенклатуры, они должны носить названия оксид, сульфид, селенид водорода, однако, по установившейся традиции, они носят названия: вода, сероводород, селеноводород, теллуrowодород.

Молекулы всех рассматриваемых соединений имеют угловую форму. Угол между связями $\text{H} - \text{Э}$ последовательно уменьшается от $104,5^\circ$ (H_2O) до 90° (H_2Te). В этом же ряду от H_2O к H_2Te происходит удлинение связи $\text{H} - \text{Э}$, что влечет за собой уменьшение устойчивости соединений.

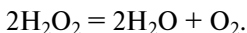
Вода, по сравнению со всеми другими халькогенидами водорода, обладает целым рядом особых свойств. Прежде всего, это единственное водородное соединение халькогенов, которое в обычных условиях находится в жидком состоянии, тогда как другие соединения $\text{H}_2\text{Э}$ представляют собой ядовитые газы с неприятным запахом (подробно о свойствах воды написано в гл. 7).

В окислительно-восстановительных реакциях вода может быть как окислителем за счет входящих в ее состав протонов H^+ , так и (значительно реже) восстановителем:



Пероксид водорода H_2O_2 , также являясь бинарным водородным соединением кислорода, имеет специфические свойства, поскольку содержит кислород в промежуточной степени окисления -1 . Это соединение в чистом виде представляет собой бесцветную, сиропообразную жидкость с температурой плавления $-0,46^\circ\text{C}$ и температурой кипения 150°C . Обычно используются растворы пероксида водорода.

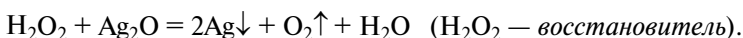
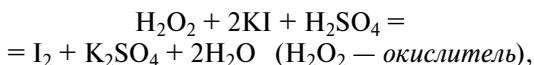
H_2O_2 — соединение малоустойчивое из-за малой прочности связи $-\text{O} - \text{O}-$ и легко разлагается:



В обычных условиях и при отсутствии примесей скорость разложения ничтожно мала, но в присутствии катализаторов (платиновые металлы, MnO_2 , PbO_2 и др.) разложение протекает с высокой скоростью.

Пероксид водорода обладает кислотными свойствами, но его кислотная функция выражена в незначительной степени, о чем свидетельствует весьма малое значение константы кислотности, равное $1,5 \cdot 10^{-12}$.

В окислительно-восстановительных реакциях пероксид водорода может быть как окислителем, так и восстановителем, поскольку содержит кислород в промежуточной степени окисления. Однако окислительные свойства H_2O_2 выражены сильнее:



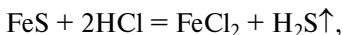
Остальные халькогениды водорода $\text{H}_2\text{Э}$ — это газообразные вещества, устойчивость которых быстро снижается от сероводорода к теллуrowодороду. Все они ограниченно растворимы в воде, причем лучше всего растворим селеноводород, а хуже всего — сероводород; теллуrowодород в этом отношении занимает промежуточное положение.

Водные растворы $\text{H}_2\text{Э}$ ведут себя как слабые двухосновные кислоты:



В соответствии с приведенной схемой диссоциации H_2S халькогениды водорода образуют два ряда солей — *средние*, содержащие анион Э^{2-} (сульфиды, селениды, теллуриды), и *кислые* с анионами HЭ^- (гидросульфиды, гидроселениды, гидротеллуриды).

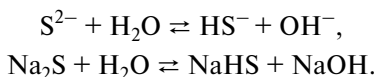
Из халькогенидов водорода наибольший интерес представляет сероводород H_2S . В лаборатории его получают действием разбавленных сильных кислот на сульфид железа (II):



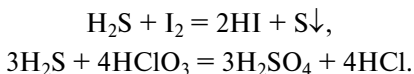
либо как продукт гидролиза сульфида алюминия:



Соли сероводородной кислоты в воде малорастворимы, кроме сульфидов щелочных металлов и аммония, но растворы этих солей имеют сильно щелочную реакцию из-за гидролиза по аниону:



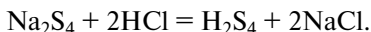
Сероводород и сульфиды содержат серу в её низшей степени окисления, поэтому в окислительно-восстановительных реакциях ведут себя только как *восстановители*:



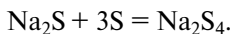
Как указывалось ранее, для серы свойственно образование гомоцепей. Это находит свое выражение в том, что наряду с H_2S известны также соединения H_2S_n , в которых число атомов серы n может достигать 8. Эти соединения (полисульфаны) имеют цепочечное строение с атомами водорода на концах молекулы, например



Полисульфаны получают действием растворов сильных кислот на растворы полисульфидов щелочных металлов:



В свою очередь, для получения полисульфидов раствор сульфида кипятят с элементарной серой:

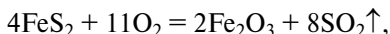


Полисульфиды представляют собой маслянистые жидкости, цвет которых по мере увеличения числа атомов серы в молекуле изменяется от желтого до красного.

Дисульфид водорода H_2S_2 по составу является аналогом пероксида водорода, поэтому это соединение часто называют персульфидом водорода, а его соли — персульфидами соответствующих металлов.

Поскольку халькогены (за исключением полония) имеют преимущественно неметаллические свойства, то их оксиды являются кислотными. Наиболее важны оксиды, где степень окисления халькогена равна +4 (*диоксиды*, EO_2) или +6 (*триоксиды*, EO_3).

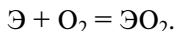
Диоксид серы SO_2 представляет собой бесцветный газ с резким запахом. Его получают в промышленных масштабах обжигом пирита FeS_2 :



а в лаборатории — действием разбавленной серной кислоты на сульфиты — соли сернистой кислоты H_2SO_3 :



Диоксиды селена и теллура можно получить сжиганием соответствующих простых веществ в кислороде:



В отличие от SO_2 , диоксиды селена и теллура — твердые вещества белого цвета.

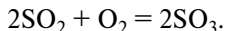
Диоксиды SO_2 и SeO_2 хорошо растворяются в воде, при этом образуются слабые кислоты: сернистая H_2SO_3 и селенистая H_2SeO_3 . Сернистая кислота в свободном состоянии не получена из-за ее неустойчивости, а селенистая кислота H_2SeO_3 в чистом виде — белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде.

В ряду SO_2 — SeO_2 — TeO_2 ослабевают кислотные свойства оксидов и одновременно усиливаются основные, поэтому диоксид теллура амфотерен.

Диоксиды ЭO_2 могут быть как окислителями, так и восстановителями, поскольку халькоген в них имеет промежуточную степень окисления.

Окислительно-восстановительная двойственность присуща также и солям соответствующих кислот.

Триоксиды ЭO_3 — белые кристаллические вещества. Из них наиболее важен триоксид серы. Его в больших количествах используют для промышленного получения серной кислоты. Сырьём для получения SO_3 служит диоксид серы, который в присутствии катализатора (Pt или V_2O_5) окисляют кислородом воздуха:



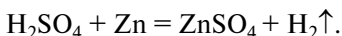
Триоксид серы взаимодействует с водой, образуя серную кислоту:



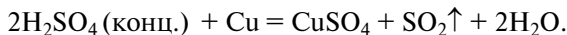
Серная кислота H_2SO_4 , являющаяся одним из важнейших продуктов химической промышленности, находит широчайшее применение для производства минеральных удобрений и многих других ценных химических продуктов. Это тяжелая бесцветная маслянистая жидкость. H_2SO_4 — сильная кислота,

практически полностью диссоциирующая в водном растворе. Она образует два ряда солей — *средние* (сульфаты, например Na_2SO_4) и *кислые* (гидросульфаты, например NaHSO_4).

Разбавленная серная кислота взаимодействует с металлами, имеющими отрицательный электродный потенциал, окисляя их за счет катионов водорода:

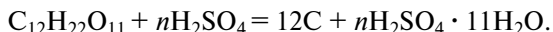


Концентрированная серная кислота обладает сильными окислительными свойствами, но в данном случае в качестве окисляющего агента выступает анион SO_4^{2-} , содержащий серу в высшей степени окисления. Концентрированная H_2SO_4 взаимодействует как с неметаллами, так и металлами — даже с теми, которые имеют положительный электродный потенциал:



Продуктами восстановления концентрированной серной кислоты при ее взаимодействии с металлами могут быть различные продукты: SO_2 , S, H_2S , в зависимости от природы металла. Она не взаимодействует с некоторыми металлами, например, железом, алюминием, хромом, висмутом, так как пассивирует их.

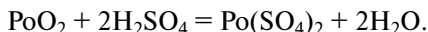
Серная кислота хорошо поглощает влагу, поэтому при действии концентрированной H_2SO_4 на многие органические вещества (например, на углеводы) они обугливаются:



Аналогичная серной селеновая кислота H_2SeO_4 также является сильной двухосновной кислотой, а ее окислительные свойства выражены в еще большей степени, чем у серной кислоты: она растворяет без нагревания даже золото:



Соли кислородных кислот. Являясь неметаллами, сера, селен и теллур в кислородных кислотах и их солях играют роль анионогенов, и только амфотерный полоний образует соли, выступая в них в качестве катиона:

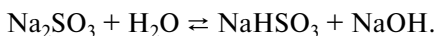
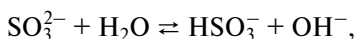


Наибольший интерес представляют соли, образуемые кислородными кислотами серы.

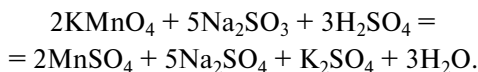
Сульфиты — средние соли сернистой кислоты H_2SO_3 — обычно получают, пропуская диоксид серы через раствор щелочи. Сначала образуется кислая соль — гидросульфит, которую можно превратить в сульфат действием щелочи:



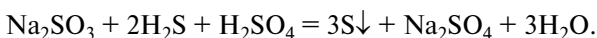
Большинство сульфитов в воде малорастворимы, за исключением солей щелочных металлов и аммония, но растворимые в воде сульфиты подвергаются гидролизу по аниону:



В окислительно-восстановительных реакциях сульфиты могут быть как окислителями, так и восстановителями, но восстановительная функция для них более характерна:

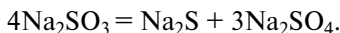


Окислительные свойства сульфитов проявляются при их взаимодействии с сильными восстановителями, например с сероводородом:



Эта реакция может служить примером реакции конпропорционирования, так как здесь и окислитель (Na_2SO_3) и восстановитель (H_2S) превращаются в одно и то же вещество — элементарную серу.

Кристаллический сульфит при нагревании диспропорционирует:



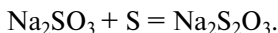
Соли серной кислоты — *сульфаты* — в большинстве своем хорошо растворимы в воде, за исключением сульфатов щелочноземельных металлов (CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 , RaSO_4), серебра (I), свинца (II), ртути (I).

Сульфаты щелочных и щелочноземельных металлов при нагревании вплоть до их температуры плавления термически

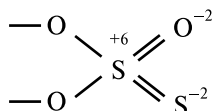
устойчивы, а другие сульфаты разлагаются, главным образом, на оксид металла и триоксид серы:



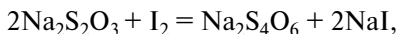
При кипячении раствора сульфита с тонкоизмельченной серой образуется соль не существующей в свободном состоянии тиосерной кислоты $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — тиосульфат:



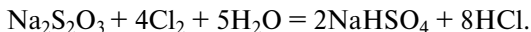
Особенность тиосульфатов состоит в том, что они содержат серу в разных степенях окисления: +6 и –2. Тиосульфат-ион подобен сульфат-иону, но в нем один из атомов кислорода заменен серой:



Наличие в этом анионе серы в степени окисления –2 обеспечивает тиосульфату восстановительные свойства. Слабые окислители (например, I_2) окисляют этот анион до тетраионата $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ — аниона тетраионовой кислоты $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$, существующей только в водных растворах:



а сильные окислители превращают тиосульфат в сульфат:



Восстановительные свойства тиосульфата натрия используются для удаления хлора из отбеливаемых им тканей. В фотографии эта соль применяется как фиксаж — благодаря тому, что тиосульфат-ион в качестве лиганда разрушает непрореагировавший (остаточный) бромид серебра с экспонированных фотографических пластин:



Применение элементов XVI группы и их соединений. Газообразный кислород используется в авиации, на подводных судах, в космической технике, медицине, металлургии, химической промышленности для получения азотной и серной кислот. Его также применяют в газо-плазменной обработке

металлов, в сварке и кислородной резке металлов. Жидкий кислород находит применение при взрывных работах.

Свободная сера в больших количествах расходуется для производства серной кислоты, а также для нужд целлюлозно-бумажной промышленности, сельского хозяйства, в резиновой промышленности для вулканизации каучука, в органическом синтезе, медицине и т. д.

Главная область применения серной кислоты — производство минеральных удобрений (сульфат аммония, суперфосфат и др.). Она также применяется для получения разнообразных органических продуктов, красителей, взрывчатых веществ, в нефтяной, металлообрабатывающей, кожевенной и многих других отраслях промышленности.

Соли серной кислоты также находят широкое применение. Например, *сульфат натрия* — в стекольной, бумажной, мыловаренной промышленности; *медный купорос* ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) — для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве; *железный купорос* ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) — в текстильной промышленности, для изготовления минеральных красителей и т. д.

Находят применение и соединения серы (IV): сульфиты, будучи восстановителями, применяются для отбелики материалов в том случае, если невозможно по технологическим соображениям использовать более агрессивные отбеливатели. Для этой же цели используется и диоксид серы, который, кроме того, применяется в целлюлозной промышленности, но главная область применения SO_2 — это получение серной кислоты.

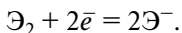
Селен используется в фотоэлементах (его электрическая проводимость увеличивается под воздействием света), в фотоэкспонетрах, ксероксах. Некоторые бинарные соединения селена и теллура (PbSe , CdSe , HgSe , PbTe) являются полупроводниками, поэтому находят применение в термоэлементах и солнечных батареях.

14.3.5. Элементы XVII группы

Элементы этой группы — фтор F, хлор Cl, бром Br, иод I и астат At — называют *галогенами* (от греч. «порождающие соли»). Все они в свободном состоянии энергично взаимодействуют с металлами, а продуктами этого взаимодействия являются вещества, проявляющие свойства типичных солей.

Валентная конфигурация атомов галогенов ns^2np^5 включает в себя три электронные пары (одна на ns -подуровне

и две — на np) и один неспаренный электрон. Таким образом, на внешнем слое этих атомов имеется по 7 электронов и до завершения электронной оболочки до стабильного восьмизлектронного состояния не хватает лишь одного электрона. Поэтому у галогенов высока энергия сродства к электрону; для них характерны *окислительные* свойства:



Высокие значения энергии ионизации, электроотрицательности и сродства к электрону делают эти элементы типичными неметаллами, но в связи с уменьшением этих характеристик по группе сверху вниз вместе с увеличением атомных и ионных радиусов неметаллические свойства закономерно убывают.

Как и в других группах s - и p -элементов, родоначальник XVII группы — фтор — имеет целый ряд особых свойств и сильно отличается от своих групповых аналогов. Это проявляется, прежде всего, в том, что атом этого элемента, как и атом кислорода, не имеет вакантных nd -орбиталей, поэтому его степени окисления по сравнению с другими галогенами весьма ограничены и могут иметь только два значения: 0 (F_2) или -1 (во всех остальных соединениях). Остальные галогены имеют более широкий набор степеней окисления за счет наличия у их атомов свободных nd -орбиталей и связанной с этим возможности переходить в возбужденные состояния. Для хлора и остальных галогенов наиболее характерны нечетные степени окисления: $-1, 0, +1, +3, +5, +7$.

Фтор имеет и другие особенности: он обладает наивысшей электроотрицательностью (4,0 по шкале Полинга), поэтому среди всех остальных элементов периодической системы ему нет равных по окислительной активности, да и по химической активности в целом.

В свободном состоянии галогены существуют в виде двухатомных молекул X_2 , причем прочность связи $\text{F} - \text{F}$ в молекуле фтора по сравнению с другими галогенами сравнительно невелика: она меньше, чем связь $\text{Cl} - \text{Cl}$ и даже $\text{Br} - \text{Br}$, что также является одной из причин высокой химической активности фтора. Ослабление межатомной связи в молекуле F_2 по сравнению с Cl_2 и Br_2 можно объяснить отсутствием дополнительного упрочения этой связи за счет возникновения дативной связи из-за отсутствия у F валентных d -орбиталей.

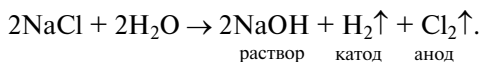
Нахождение в природе. Содержание галогенов в земной коре убывает при переходе от фтора (0,06% по массе) к иоду ($4 \cdot 10^{-5}\%$). Вследствие весьма высокой химической активности галогены в природе встречаются только в связанном состоянии.

Фтор встречается в природе в виде фторидов, из них наибольшее значение имеет флюорит CaF_2 . Другими, менее распространенными, фторсодержащими минералами являются криолит $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, фторапатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$.

Главный источник хлора — хлорид натрия NaCl . В больших количествах он содержится в морской воде, а также образует залежи каменной соли (галит). Другие минералы, содержащие хлор, — это сильвинит KCl , карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В этих же минералах в качестве примесей содержатся бром и иод, но основным источником этих двух элементов являются морская вода, вода буровых скважен, а иод, кроме того, содержится в некоторых морских водорослях.

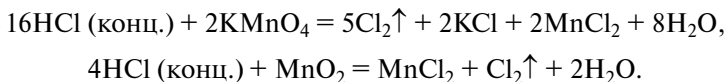
Простые вещества. В виде простых веществ фтор и хлор получают электролизом. Для получения фтора электролизу подвергают расплавы фторидов щелочных металлов, причем для понижения температуры плавления используют фторид состава KNF_2 , так как обычный фторид KF имеет температуру плавления 850°C . Газообразный фтор образуется на аноде, а на катоде выделяется водород. Электролизер выполнен из нержавеющей стали, никеля или меди, так как эти металлы в атмосфере фтора пассивируются за счет образования на поверхности прочной пленки нерастворимого фторида, экранирующей металл от контакта с фтором.

Хлор получают электролизом концентрированного водного раствора хлорида натрия. Хлор выделяется на графитовом аноде, а на стальном катоде — водород. Суммарная реакция, происходящая при электролизе, выражается схемой

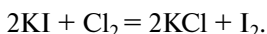
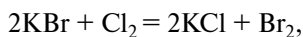


Побочным — но весьма ценным — продуктом реакции является щелочь NaOH , накапливающаяся в растворе в прикатодном пространстве. Для предотвращения взаимодействия образующегося хлора со щелочью катодное пространство отделено от анодного пористой диафрагмой.

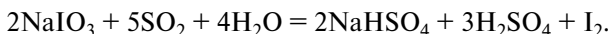
В лаборатории хлор получают действием сильных окислителей на концентрированную соляную кислоту:



Бром и иод, содержащиеся в морской воде и в буровых водах в виде бромидов и иодидов, получают действием на эти растворы свободного хлора, который вытесняет Br_2 и I_2 из солей:



Для получения иода из морских водорослей их сначала сжигают, в результате чего содержащийся в них иод превращается в иодат NaIO_3 . Затем иодат, содержащийся в золе, восстанавливают диоксидом серы:



В лабораторных условиях свободные бром и иод получают из солей окислением диоксидом марганца в среде серной кислоты:



Физические свойства. В обычных условиях фтор и хлор — газы светло-желтого и желто-зеленого цвета соответственно, бром — тяжелая темно-бурая жидкость, а иод — черное кристаллическое вещество с металлическим блеском.

Все галогены имеют резкий раздражающий запах. Названия галогенов происходят от греческих слов и отражают их свойства: «фторос» — разрушающий, «хлорос» — желто-зеленый (цвет увядающей листвы), «бромос» — зловонный, «иодес» — фиолетовый — по цвету его паров.

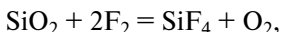
Температуры плавления и кипения свободных галогенов увеличиваются от фтора к иоду, но иод переходит в жидкое состояние только под давлением порядка 12 кПа, а при атмосферном давлении при нагревании сублимирует, т. е. из твердого состояния непосредственно переходит в парообразное, минуя жидкое.

Фтор растворяется в жидком фтороводороде, хлор, бром и иод ограниченно растворимы в воде, частично и обратимо

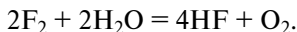
взаимодействуя с нею, а также, но значительно лучше, растворяются в некоторых органических растворителях.

Химические свойства. Галогены в свободном состоянии представляют собой весьма химически активные вещества с ярко выраженными окислительными свойствами, но их окислительная активность убывает в ряду $F_2 - Cl_2 - Br_2 - I_2$.

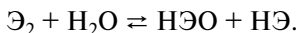
Фтор наиболее активен и взаимодействует со всеми простыми веществами, за исключением легких благородных газов — He, Ne, Ar. Некоторые металлы взаимодействуют с фтором очень медленно (никель, медь) из-за пассивирования металла. Фтор действует даже на такие химически инертные вещества, как диоксид кремния:



а также окисляет воду:



Другие галогены с водой взаимодействуют лишь частично:



Растворы Cl_2 , Br_2 и I_2 носят название хлорной, бромной и иодной воды соответственно. Указанное равновесие при переходе от Cl_2 к I_2 все больше смещено влево, поэтому, например, в хлорной воде большая часть хлора содержится в виде молекул Cl_2 и только незначительная его часть диспропорционирует на хлорноватистую $HClO$ и хлороводородную HCl кислоты, о чем свидетельствует очень малое значение константы равновесия в этой системе, равное $4 \cdot 10^{-4}$. В лабораторных условиях часто вместо свободных галогенов используют их водные растворы.

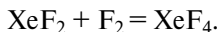
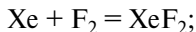
В щелочной среде равновесие гидролиза галогенов практически смещено вправо, поэтому пропускание хлора через водный раствор щелочи при комнатной температуре приводит к полному диспропорционированию хлора по уравнению



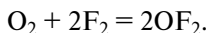
Если же вводить хлор в горячий раствор щелочи, то вместо гипохлорита натрия образуется хлорат:



В отличие от всех других галогенов, фтор непосредственно реагирует даже с тяжелыми благородными газами (Kr, Xe, Rn):



С кислородом фтор реагирует при низких температурах при электрическом разряде с образованием единственного соединения, в котором кислород проявляет степень окисления +2:



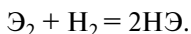
Дифторид кислорода OF_2 может быть также получен при пропускании фтора через разбавленный водный раствор щелочи:



Химическая активность F_2 настолько велика, что взаимодействие его со многими неметаллами и металлами протекает со взрывом.

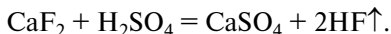
Бинарные соединения. Из бинарных соединений галогенов наибольшее практическое значение имеют их водородные соединения $\text{H}\text{Э}$, называемые *галогеноводородами*.

Все галогеноводороды могут быть получены в результате прямого синтеза из простых веществ:

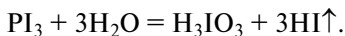
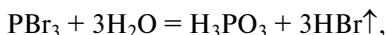


Фтор реагирует со взрывом, для взаимодействия водорода с бромом необходимы катализатор (Pt) и повышенная температура, а йод реагирует обратимо, причем равновесие сильно смещено влево. Поэтому в промышленных масштабах только хлороводород получают из соответствующих простых веществ.

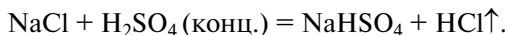
Фтороводород в промышленности получают действием концентрированной серной кислоты на плавиковый шпат:



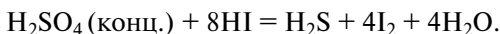
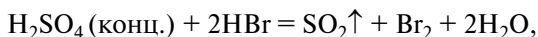
Бромводород и иодоводород получают гидролизом трибромидов и трийодида:



В лаборатории хлороводород можно получить, действуя концентрированной серной кислотой на кристаллический хлорид натрия:



Для получения в лаборатории HBr и HI аналогичную реакцию применить нельзя, поскольку анионы Br^- и в еще большей степени I^- , являясь сильными восстановителями, окисляются серной кислотой до свободных Br_2 и I_2 , а серная кислота восстанавливается бромом до SO_2 (или даже S), а иодом — до H_2S :

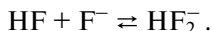


Все галогеноводороды — бесцветные газообразные вещества с резким, удушливым запахом. Температуры плавления и кипения этих газов монотонно возрастают от HCl к HI , но для HF эти температуры аномально высоки по сравнению с другими галогеноводородами. Это объясняется тем, что между молекулами HF действуют прочные водородные связи, на разрыв которых следует затратить дополнительную энергию.

Все галогеноводороды очень хорошо растворяются в воде: при 0°C в одном объеме воды растворяются 500 объемов HCl , 600 объемов HBr и 450 объемов HI , а HF смешивается с водой в любых соотношениях. Водные растворы этих газов представляют собой типичные кислоты. HF и HCl имеют традиционные названия — плавиковая и соляная кислоты соответственно, а остальные — бромоводородная HBr и иодоводородная HI .

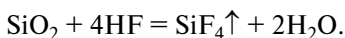
В водных растворах галогеноводороды в разной степени диссоциированы, причем в ряду $\text{HF} - \text{HCl} - \text{HBr} - \text{HI}$ степень диссоциации и, следовательно, сила кислот возрастают: HF — довольно слабая кислота, поскольку энергия связи $\text{H} - \text{F}$ высока, что препятствует электролитической диссоциации молекулы фтороводорода под воздействием полярных молекул растворителя (воды). Остальные галогеноводородные кислоты сильные, причем их сила возрастает от HCl к HI по мере ослабления связи $\text{Э} - \text{I}$, что, в свою очередь, связано с увеличением радиуса галогенид-аниона.

В растворах плавиковой кислоты наряду с анионами F^- присутствуют также гидрофторид-анионы HF_2^- , образующиеся за счет водородной связи между молекулами HF и ионами F^- :



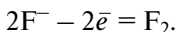
Щелочные металлы с анионом HF_2^- образуют соли, например KHF_2 (гидрофторид калия).

Несмотря на то, что плавиковая кислота является слабой (т. е. в малой степени диссоциирована в водном растворе), она представляет собой очень реакционноспособное вещество, способное взаимодействовать даже с SiO_2 , который входит в состав стекла:

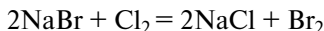


Поэтому плавиковую кислоту нельзя хранить в стеклянной посуде, для этой цели используют сосуды из тефлона.

Все галогенид-анионы, входящие в состав галогеноводородных кислот, в окислительно-восстановительных реакциях могут быть только восстановителями, так как представляют собой галоген в его низшей степени окисления -1 , но восстановительная активность этих ионов неодинакова и возрастает в ряду $F^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^-$. Так, фторид-анион практически лишен восстановительных свойств, так как среди химических соединений практически отсутствуют такие окислители, которые могли бы его окислить, и только при электролизе в результате анодного процесса можно осуществить превращение ионов F^- в молекулярной фтор:



Слабая восстановительная активность ионов F^- и Cl^- находит свое отражение в уже упоминавшихся ранее фактах: например, концентрированная серная кислота не действует на кристаллические фториды и хлориды, тогда как ионы Br^- и I^- восстанавливают ее, сами при этом окисляясь до Br_2 и I_2 соответственно. Другим проявлением усиления восстановительной активности в ряду галогенид-ионов может служить тот факт, что свободный галоген Ξ_2 может вытеснять любой другой галоген, стоящий после него в этом ряду, из раствора его соли. Так, реакция



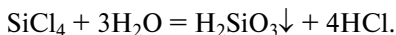
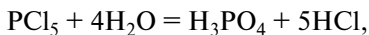
возможна, а обратная — действие свободного брома на раствор хлорида натрия — неосуществима.

Бинарные соединения галогенов с металлами и с теми неметаллами, электроотрицательность которых меньше, чем у галогена, называются *галогенидами*. Галогениды металлов представляют собой ионные соединения, полностью диссоциирующие в водном растворе на соответствующие ионы, например:



В большинстве своем они хорошо растворимы в воде, за исключением галогенидов серебра (I) (кроме AgF), ртути (I), свинца (II); в свободном состоянии представляют собой кристаллические вещества с высокими температурами плавления и кипения.

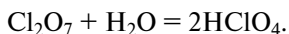
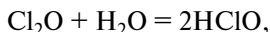
Чем меньше разность электроотрицательностей между галогеном и его партнером в составе галогенида, тем связь между ними становится все более ковалентной. Такие галогениды, как NCl_3 , CF_4 , SF_6 и т. д. — ковалентные соединения, состоящие из молекул. Это газообразные или жидкие вещества, как правило, подвергающиеся полному гидролизу:



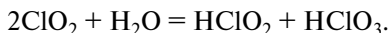
К ковалентным относятся и галогениды некоторых металлов в высоких степенях окисления, например TiF_4 , SnCl_4 , VBr_5 и другие.

С кислородом галогены непосредственно не взаимодействуют, но известны их оксиды, получаемые косвенным путем. Им свойственны высокая реакционная способность и термодинамическая неустойчивость. Все оксиды галогенов являются кислотными, т. е. их гидроксиды представляют собой кислоты.

Из оксидов хлора упомянем Cl_2O , ClO_2 и Cl_2O_7 . Это вещества, обладающие ярко выраженными окислительными свойствами. В обычных условиях Cl_2O и ClO_2 — газы, а Cl_2O_7 — бесцветная жидкость. Все оксиды взрывоопасны. Оксид хлора (I) Cl_2O и оксид хлора (VII) Cl_2O_7 являются ангидридами кислот и взаимодействуют с водой с образованием соответствующей кислоты:



Оксид хлора (IV) ClO_2 при взаимодействии с водой образует две кислоты:



Оксиды брома еще менее устойчивы, а наиболее устойчивым из оксидов иода можно назвать I_2O_5 — твердое вещество, взаимодействующее с водой с образованием кислоты HIO_3 , ангидридом которой он является.

Кислородные кислоты галогенов и их соли. Известные в настоящее время кислородные кислоты галогенов, соответствующие этим кислотам ангидриды и номенклатура этих кислот и их солей приведены в табл. 14.1

Из всех известных кислородных кислот галогенов только три получены в чистом (свободном) виде: это хлорная кислота HClO_4 , иодноватая HIO_3 и ортоиодная H_5IO_6 , но соли всех кислот, указанных в табл. 14.1, известны и могут быть получены, по крайней мере, в водном растворе тем или иным способом.

Таблица 14.1

Оксиды, кислородные кислоты галогенов и соли этих кислот

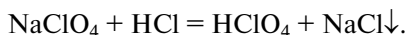
Степень окисления	Cl			Br			I		
	оксид	кислота	Название кислоты и ее солей	оксид	кислота	Название кислоты и ее солей	оксид	кислота	Название кислоты и ее солей
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
+1	Cl_2O	HClO	Хлорноватистая, гипохлориты	Br_2O	HBrO	Бромноватистая, гипобромиты	*	HIO	Иодноватистая, гипоиодиты
+3	Cl_2O_3	HClO_2	Хлористая, хлориты	*	*		*	*	
+5	*	HClO_3	Хлорноватая, хлораты	*	HBrO_3	Бромноватая, броматы	I_2O_5	HIO_3	Иодноватая, иодаты

Окончание табл. 14.1

Сте- пень окис- ления	Cl			Br			I		
	оксид	кислота	Название кислоты и ее солей	оксид	кисло- та	Название кислоты и ее солей	ок- сид	кисло- та	Название кислоты и ее солей
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
+7	Cl ₂ O ₇	HClO ₄	Хлорная, перхлор- раты	*	HBrO ₄	Бромная, пербром- маты	I ₂ O ₇	HIO ₄	Метаиод- ная, мета- периодаты
								H ₅ IO ₆	Ортоиод- ная, орто- периодаты

* Соединение неизвестно

Из кислот, известных в чистом виде и, следовательно, наиболее подробно изученных, хлорная кислота HClO₄ представляет собой бесцветную жидкость, хорошо растворимую в воде. Ее получают в виде раствора электролизом соляной кислоты без диафрагмы, а затем водный раствор, накапливающийся в прианодном пространстве, концентрируют перегонкой под вакуумом. Другим способом ее получения является действие концентрированной соляной кислоты на перхлорат натрия:



Образующийся по реакции хлорид натрия выпадает в осадок, поскольку он плохо растворим в концентрированной соляной кислоте. Его отделяют фильтрацией, а раствор HClO₄ концентрируют дистилляцией.

Свойства кислородных кислот галогенов монотонно изменяются как в зависимости от степени окисления галогена, так и от природы галогена, входящего в состав кислоты. Так, сила кислот для одного и того же галогена в зависимости от его степени окисления увеличивается в ряду HЭО — HЭО₂ — HЭО₃ — HЭО₄, т. е., например, для кислородных кислот хлора наиболее слабая HClO, а наиболее сильная HClO₄. Отметим, что среди неорганических кислот именно хлорная кислота HClO₄ самая сильная.

В рядах однотипных кислот их сила убывает с увеличением молекулярной массы галогена. Так, в ряду HClO — HBrO —

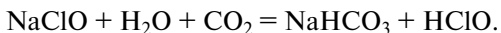
НЮ все кислоты слабые, но наиболее слабой из них является НЮ.

Кислородные кислоты галогенов, как, впрочем, все их кислородные соединения, обладают ярко выраженными окислительными свойствами, но для кислот одного и того же галогена окислительная активность кислот и их солей убывает с увеличением степени окисления галогена. Например, в ряду кислородных кислот хлора (а также соответствующих им солей) $\text{HClO} - \text{HClO}_2 - \text{HClO}_3 - \text{HClO}_4$ наиболее сильным окислителем проявляет себя хлорноватистая кислота HClO и ее соли гипохлориты, а наименее сильным окислителем является хлорная кислота и перхлораты.

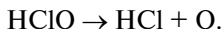
Окислительная активность хлорноватистой кислоты и гипохлоритов используется для отбеливания тканей, целлюлозы. Для отбеливания применяют раствор, который содержит гипохлорит натрия, образующийся при пропускании хлора через холодный раствор щелочи:



При действии на эту смесь диоксидом углерода высвобождается хлорноватистая кислота:

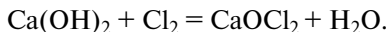


Будучи соединением неустойчивым, она разлагается:



Образующийся при разложении атомарный кислород окисляет окрашенные примеси, превращая их в бесцветные соединения.

Отбеливающими, а также дезинфицирующими свойствами обладает и хлорная известь, образующаяся при хлорировании суспензии гашеной извести:



Хлорная известь представляет собой кальциевую соль хлорноватистой и соляной кислот.

Применение галогенов и их соединений. Как сами галогены, так и их многочисленные соединения находят самое широкое и многообразное применение в различных областях.

Соединения *фтора* используются для производства пластических масс на основе фторорганических соединений.

Примером таких пластмасс является широко используемый в промышленности и в быту *тефлон*, выгодно отличающийся от других подобных материалов химической стойкостью, повышенной жаростойкостью, легкостью и другими полезными свойствами. В качестве хладагента в холодильных установках применяются *фреоны*, представляющие собой фторпроизводные углеводородов. Отрицательным свойством фреонов является то, что они взаимодействуют с атмосферным озоном, т. е. разрушают озоновый слой Земли, поэтому в настоящее время производство и применение фреонов постепенно сокращаются. Ионы фтора вводят в состав зубных паст для предотвращения кариеса.

Значительные количества фтора расходуются для производства искусственного *криолита* $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$, используемого в пирометаллургии алюминия.

Разнообразно применение *хлора*, это один из важнейших продуктов химической промышленности. Он служит сырьем для производства целого ряда пластмасс (поливинилхлорид и многие другие) и синтетических волокон, ядохимикатов, красителей, соляной кислоты, хлорной извести. Хлор и его соединения применяют для отбеливания, для дезинфекции питьевой воды, для изготовления многих медикаментов.

Соединения *брома* (бромиды некоторых щелочных металлов) находят применение в медицине, бромид серебра AgBr , разлагающийся при освещении, является главным компонентом светочувствительного слоя фотоматериалов, для чего используется также и AgI . Броморганические соединения предохраняют древесину от гниения.

Галогениды AlCl_3 , AlBr_3 служат катализаторами в органическом синтезе.

Хлор и иод — жизненно важные химические элементы: NaCl содержится в плазме крови, а иод необходим для нормального функционирования щитовидной железы.

14.3.6. Элементы XVIII группы

В эту группу входят гелий (He), неон (Ne), аргон (Ar), криптон (Kr), ксенон (Xe), радон (Rn). Электронная конфигурация гелия $1s^2$, а остальные представители этой группы имеют заверченный восьмизлектронный внешний слой с конфигурацией ns^2np^6 . Завершенность, а следовательно, высокая стабильность внешнего электронного слоя, обуславливает весьма

малую химическую активность этих элементов, поэтому за ними закрепилось групповое название «благородные (или инертные) газы».

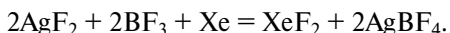
В природе все благородные газы входят в состав атмосферы, хотя их содержание в ней незначительно (в среднем составляет $10^{-3}\%$ по объему), и только содержание аргона несколько выше (0,9%). Содержание радона в природе ничтожно. Этот радиоактивный элемент, период полураспада наиболее долгоживущего изотопа которого составляет всего 3,82 дня, образуется в результате радиоактивного распада изотопа радия 226.

Благородные газы получают фракционной дистилляцией жидкого воздуха.

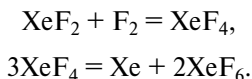
Физические свойства. Все элементы XVIII группы в свободном состоянии представляют собой бесцветные газы, не имеющие ни запаха, ни вкуса, с низкими температурами плавления и кипения. По физическим свойствам гелий резко отличается от остальных благородных газов: это наиболее трудно сжижаемый газ, его температура кипения близка к абсолютному нулю. Это единственное вещество, которое при обычном давлении не может существовать в твердом состоянии: чтобы превратить жидкий гелий в твердое вещество, необходимо давление порядка $2,5 \cdot 10^6$ Па. Жидкий гелий обладает уникальными свойствами: сверхтекучестью (т. е. полным отсутствием вязкости) и огромной теплопроводностью.

Химические свойства. До недавнего времени все инертные газы считались абсолютно неактивными, не способными к образованию химических соединений. И только в 1962 г. канадский химик Н. Бартлетт впервые синтезировал соединение $[\text{XePtF}_6]$, чем положил начало *химии инертных газов*.

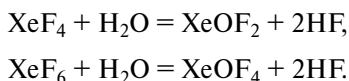
К настоящему времени истинные химические соединения получены для трех наиболее тяжелых благородных газов: криптона, ксенона и радона, причем химия ксенона изучена наиболее подробно. Установлено, что эти элементы способны давать соединения с элементами, обладающими наибольшей окислительной активностью, — фтором и кислородом. Так, ксенон способен непосредственно взаимодействовать со фтором, образуя XeF_2 , XeF_4 , XeF_6 . Простейший фторид ксенона можно получить действием на ксенон фторидом серебра (II) в присутствии BF_3 :



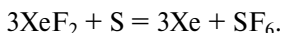
Фторированием дифторида ксенона можно его превратить в тетрафторид, который, диспропорционируя, образует гексафторид:



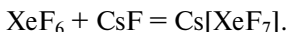
Фториды ксенона представляют собой бесцветные кристаллические вещества, склонные к гидролизу:



Они являются очень энергичными окислителями, например:

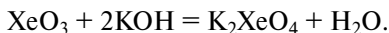


Высшие фториды ксенона вступают в реакции присоединения с фторидами щелочных металлов. При этом образуются комплексные *фтороксенаты*:

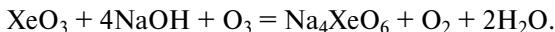


Кислородные соединения получены только для ксенона.

Триоксид ксенона представляет собой ангидрид ксеноновой кислоты H_2XeO_4 , по свойствам во многом похожей на серную кислоту. Взаимодействие XeO_3 со щелочами приводит к образованию солей ксеноновой кислоты, называемых *ксенатами*:

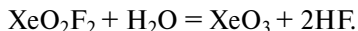
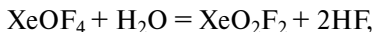


Известен также тетраоксид XeO_4 . Оба оксида крайне неустойчивы и легко взрываются. Из соединений ксенона (VIII) известны соли ксеноновой кислоты H_4XeO_6 , называемые *перксенатами*. Они могут быть получены действием очень сильных окислителей (например, озона) на триоксид ксенона в щелочной среде:



Ксенон имеет также ряд оксофторидов, которые образуются в результате гидролиза фторидов: гидролиз XeF_4 приводит к образованию XeOF_2 , а гидролиз XeF_6 дает XeOF_4 , но

поскольку и сами оксофториды подвергаются гидролизу, то можно получить и другие оксофториды:



Известен также оксофторид состава XeOF_2 , получающейся при взаимодействии ксенона и OF_2 .

Почти все полученные до настоящего времени соединения инертных газов либо содержат фтор, либо получены из фторидов. Возникает вопрос: а могут ли инертные газы давать соединения с другими галогенами? Оказывается, это весьма трудная с экспериментальной точки зрения задача. Однако сравнительно недавно получен дихлорид ксенона в результате взаимодействия ксенона с хлором под повышенным давлением, но эта реакция протекает очень медленно.

Криптон также образует соединения, но их устойчивость гораздо ниже, чем устойчивость соединений ксенона. Так, при действии электрического заряда на смесь криптона и фтора образуется тетрафторид KrF_4 , а при очень низких температурах (ниже -150°C) можно получить KrF_2 . Известны также криптоновая кислота H_2KrO_4 и ее соль BaKrO_4 .

Наиболее перспективным с точки зрения получения истинных химических соединений можно считать наиболее тяжелый инертный газ — радон, но он очень радиоактивен и имеет малый период полураспада — всего 3,8 дня, поэтому исследовать его свойства весьма затруднительно. Тем не менее можно считать доказанным, что существуют фториды радона.

Таким образом, благородные газы, которые ранее считались абсолютно химически инертными, на самом деле таковыми не являются, по крайней мере наиболее тяжелые из них. Что же касается других элементов этой группы — аргона, неона и гелия — то для них до последнего времени истинных соединений не получено. Можно ожидать, что со временем будет опровергнута абсолютная инертность аргона. Что же касается наиболее легких инертных газов — гелия и неона — то образование соединений с другими элементами даже теоретически невозможно, так как их атомы сверх заполненного валентного слоя не содержат вакантных орбиталей и потому лишены возможности образовывать химические связи.

Применение. В настоящее время инертные газы находят применение исключительно в свободном виде. В металлургии

применяют аргон для производства некоторых металлов, взаимодействующих с составными частями атмосферы — азотом и кислородом. Для защиты металлов от этого взаимодействия их получают в атмосфере аргона (например, Ве, Li и некоторые другие). Аргон также применяют при дуговой сварке нержавеющей стали, алюминиевых и магниевых сплавов, титана.

Аргон и неон используется для наполнения рекламных трубок: при прохождении электрического заряда через эти газы возникает яркое свечение красного цвета (неон) и синего (аргон).

Гелий применяется в воздухоплавании. Будучи легким и безопасным, он выгодно отличается в этом отношении от водорода. Жидкий гелий применяется для получения сверхнизких температур. Гелиево-кислородная смесь используется в водолазном деле.

Радоновые воды благотворно влияют при лечении некоторых заболеваний.

Соединения инертных газов пока что не нашли применения, но в перспективе наиболее прочное из них — тетрафторид ксенона — может служить своеобразным «хранилищем фтора» при фторировании различных соединений, так как использование чистого фтора затруднительно из-за чрезвычайной агрессивности последнего.

Триоксид ксенона может найти применение как взрывчатое вещество, разлагающееся без твердого остатка на экологически безвредные ксенон и кислород.

14.4. Переходные элементы

К переходным относятся элементы, у атомов которых заполняется не внешний электронный слой, как это имеет место у s - и p -элементов, а предвнешний (d -элементы) или даже третий от конца (f -элементы). Все переходные элементы можно подразделить на два блока: а) **d -элементы**, валентная электронная структура которых имеет вид $(n-1)d^{1-10}ns^2$ и б) **f -элементы** с валентной конфигурацией $(n-2)f^{1-14}ns^2$. Сразу отметим, что эти электронные конфигурации для некоторых представителей каждого блока иногда не отвечают приведенным выше. Для d -элементов энергии подуровней $(n-1)d$ и ns достаточно близки, поэтому в ряде случаев один из электронов с ns -подуровня может перемещаться на $(n-1)d$ -подуровень. Такое явление называют «*провал электрона*». Чаще всего оно наблюдается у тех

элементов, у которых $(n-1)d$ -подуровень близок к полузаполненному или полностью заполненному состоянию, так как такие подуровни отличаются повышенной стабильностью. По этой причине, например, Sr вместо конфигурации $3d^4 4s^2$ имеет конфигурацию $3d^5 4s^1$, так же как и Cu , в атоме которой реальная структура имеет вид $3d^{10} 4s^1$ вместо $3d^9 4s^2$. Но «провал электрона» у d -элементов 5-го периода имеет место и тогда, когда до полузаполненного или полностью заполненного состояния $4d$ -подуровня еще далеко. В целом электронные конфигурации атомов элементов этого периода характеризуются тем, что переход электрона с подуровня $5s$ на подуровень $4d$ является скорее правилом, а не исключением: из десяти элементов этого ряда он реализуется у семи, а в случае Pd оба электрона подуровня $5s$ оказываются на $4d$ -подуровне. Вместе с тем следует отметить, что у d -элементов 6-го периода только два элемента имеют по одному электрону на внешнем слое $6s$ — это Pt ($5d^9 6s^1$) и Au ($5d^{10} 6s^1$). Эти факты свидетельствуют о том, что явление «провала электрона» не может быть однозначно объяснено только повышенной стабильностью подуровней $(n-1)d^5$ или $(n-1)d^{10}$: по-видимому, электронная конфигурация атомов определяется и другими факторами.

У f -элементов также нередки случаи отклонения валентной электронной конфигурации от идеальной $(n-2)f^{1-14} ns^2$, но здесь наиболее близкими по энергии оказываются подуровни $(n-2)f$ и $(n-1)d$, поэтому заполнение электронами $(n-2)f$ -состояния происходит в некоторых случаях нерегулярно: очередной электрон, появляющийся у следующего элемента, иногда попадает не на $(n-2)f$ -подуровень, а на $(n-1)d$. Это, например, имеет место у Gd ($4f^7 5d^1 6s^2$) и у Lu ($4f^{14} 5d^1 6s^2$), но на внешнем подуровне ns всегда присутствуют по два электрона.

В периодической системе d -элементы размещаются в группах с III по XII. Что же касается f -элементов, то они вынесены за пределы периодической таблицы, хотя формально принадлежат к III группе, образуя два семейства по 14 элементов в каждом: *лантаноиды* («подобные лантану»), следующие за элементом La ($Z=57$), и *актиноиды* («подобные актинию»), являющиеся последователями Ac . Часто лантаноиды в совокупности обозначают общим символом Ln , а актиноиды — An .

Переходные элементы имеют целый ряд общих свойств:

1. Все они являются металлами.

2. Подавляющее большинство переходных элементов обладает значительной твердостью, прочностью, высокими температурами плавления и кипения, высокими теплопроводностью и электропроводностью.

3. Многие переходные металлы химически активны и растворяются в минеральных кислотах, хотя имеются и малоактивные, называемые поэтому «благородными металлами».

4. Переходные металлы в своем большинстве проявляют большое разнообразие степеней окисления, поэтому для них весьма характерно участие в реакциях окисления-восстановления.

5. Соединения этих элементов часто имеют различные окраски в самой широкой цветовой гамме.

6. Характерным свойством переходных элементов является их ярко выраженная склонность к образованию комплексных соединений, в которых они выступают в роли комплексообразователя.

7. Многие переходные металлы (особенно платинового семейства) обладают каталитическими свойствами.

Наличие большого числа общих свойств позволяет рассматривать их не отдельными группами, а блоками. Поэтому в данном учебнике свойства переходных элементов и их соединений будут рассмотрены для трех блоков: а) *d*-элементы; б) лантаноиды; в) актиноиды.

14.4.1. *d*-Элементы

Степени окисления. Проявляемые *d*-элементами степени окисления представлены в табл. 14.2. Различают наиболее характерные и малохарактерные степени окисления элементов, хотя такое деление во многом носит условный характер. Под *наиболее характерными степенями окисления* следует понимать такие, которые: а) реализуются в наиболее устойчивых соединениях данного элемента; б) существуют как в кристаллических веществах, так и в водных растворах. К *малохарактерным степеням окисления* обычно относят такие, которые: а) проявляются в ограниченном числе соединений; б) существуют только в кристаллических веществах, но не в растворах; в) способны существовать в водных растворах только в составе некоторых комплексов; г) встречаются в соединениях, устойчивых только в особых условиях (например, при низких температурах); д) проявление которых сомнительно или доказано недостаточно убедительно. Естественно, наи-

больший интерес представляют характерные степени окисления.

Данные, приведенные в табл. 14.2, позволяют сделать следующий вывод:

- *d-элементы проявляют большое разнообразие степеней окисления, если учитывать не только характерные, но и малохарактерные.*

Высшая степень окисления более присуща для первой половины каждой декады элементов вплоть до VII группы (4-й период) или до VIII группы (5-й и 6-й периоды), она совпадает с номером группы. Это связано с тем, что до VII группы включительно монотонно возрастает число неспаренных электронов на подуровне $(n - 1)d$. Во второй декаде их число уменьшается за счет последовательного подселения электронов на орбитали, где уже имеется один электрон.

У элементов 4-го периода, наряду с высшими степенями окисления, характерно и проявление пониженных, главным образом +2 и +3, а для меди и +1. У более тяжелых *d*-элементов (5-й и особенно 6-й периоды) все более устойчивой становится высшая степень окисления, что характерно для первой половины каждого ряда. Это явление обратно тому, которое наблюдалось у *p*-элементов, для которых при движении в группе сверху вниз все более характерными становились пониженные степени окисления.

Простые вещества. Физические свойства. Ранее уже отмечалось, что все *d*-элементы представляют собой металлы. Они имеют серебристо-белый или серо-стальной цвет, и только у меди цвет красноватый, а у золота — желтый.

d-Металлы отличаются высокими температурами плавления и кипения, за исключением ртути, которая при обычных условиях существует в жидком состоянии и затвердевает только при температуре $-33,8^\circ\text{C}$. Наибольшие температуры плавления имеют металлы VI группы — Cr (1890°C), Mo (2620°C), W (3380°C). Вольфрам является наиболее тугоплавким из всех известных металлов и потому применяется для изготовления нитей для ламп накаливания.

Плотность этих металлов колеблется в широких пределах. Наиболее легкий титан — его плотность составляет $4,5\text{ г/см}^3$. Наибольшую плотность имеют металлы платинового семейства, а из них наиболее тяжелым является осмий, плотность которого составляет $22,6\text{ г/см}^3$.

Таблица 14.2

Степени окисления (CO) *d*-элементов а) 4-й период

Группа	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
CO	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
1			○	○	○	○	○	○	●	○
2	○	○	○	○	●	●	●	●	●	●
3	●	○	○	●	○	●	●	○	○	
4		●	●	○	●	○	○	○	○	
5			●	○	○	○	○			
6				●	○	○	○			
7					●					

б) 5-й период

Группа	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
CO	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
1		○	○	○		○	○		●	○
2		○	○	○		●	○	●	○	●
3	●	○	○	○		○	●		○	
4		●	○	○	○	○	○	○		
5			●	○	○	○	○			
6				●	○	○	○			
7					●	○				
8						●				

в) 6-й период

Группа	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
CO	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
1			○		○	○	○		●	●
2				○	○	○	○	○	○	●
3	●	○	○	○	○	○	●	○	●	
4		●	○	○	○	●	●	●		

Окончание табл. 14.2

Группа	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
5			●	○	○	○	○	○		
6				●	○	○	○	○		
7					●	○				
8						●				

● — наиболее характерные степени окисления;

○ — малохарактерные степени окисления.

Металлы семейства железа (Fe, Co, Ni) — ферромагнитные, они притягиваются постоянным магнитом. Ферромагнетизм сохраняется до определенной температуры, называемой *точкой Кюри*, выше которой ферромагнитные свойства исчезают и металлы становятся парамагнетиками.

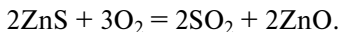
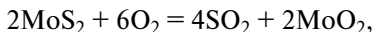
Как и всякие другие металлы, *d*-элементы обладают высокой электропроводностью, из них наибольшая присуща металлам XI группы, особенно меди и серебру.

Нахождение в природе. Получение простых веществ. Распространенность *d*-металлов в природе весьма неодинакова. Наиболее распространенным является железо: 2,0% от всех атомов, составляющих земную кору. По этому признаку из всех металлов железо занимает второе место, уступая только алюминию. Содержание всех остальных *d*-элементов на несколько порядков меньше, а некоторые из них, такие, как платиновые металлы, золото, серебро, относятся к категории редких, или рассеянных.

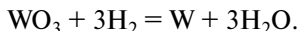
Из всех *d*-металлов в самородном состоянии встречаются только элементы VIII группы (Ru, Os), IX (Rh, Ir), X (Pd, Pt) и XI (Ag, Au). Все эти металлы, часто называемые «благородными», отличаются малой химической активностью, потому и способны существовать в природе в свободном состоянии. Несмотря на достаточно высокую химическую активность, в самородном состоянии встречается и железо, но оно имеет метеоритное происхождение. Все остальные *d*-металлы встречаются в природе только в связанном состоянии, в основном, в виде оксидов, сульфидов и карбонатов.

Основным сырьем для получения металлов служат их оксиды, поэтому первичным процессом в металлургии этих элементов является перевод природных соединений в оксиды.

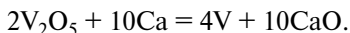
Если таковые соединения представляют собой сульфиды, то их подвергают окислительному обжигу, например:



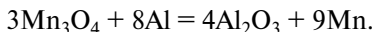
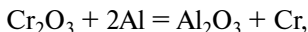
Далее следует стадия восстановления оксидов до соответствующих металлов. Для этого в качестве восстановителей используют различные вещества, например, водород. Так, водород применяется для получения очень чистого железа, а также кобальта и некоторых редких металлов:



Для восстановления очень прочных оксидов первых элементов *d*-серий удобно применять *металлотермию*, используя в качестве восстановителя некоторые металлы. Так, ванадий, ниобий и тантал получают восстановлением их высших оксидов кальцием:



Алюмотермия часто используется для получения таких металлов, как хром, марганец, ванадий:



Металлотермию в отдельных случаях применяют и для восстановления природных сульфидов. Так, молибден иногда получают алюмотермическим способом непосредственно из его сульфида.

Для получения металлических скандия, иттрия, лантана, оксиды которых отличаются исключительной стойкостью, прибегают к электролизу расплавов их хлоридов, при этом металлы выделяются на катоде, а на аноде образуется хлор.

Металлы второй половины *d*-серий, образующие наименее прочные соединения, иногда можно получать в свободном виде просто термическим разложением некоторых из них.

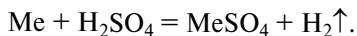
По экономическим соображениям в качестве восстановителей очень часто применяют углерод (главным образом, в виде кокса) и оксид углерода (II). Например, кокс используется для получения железа в доменном процессе. Углерод применим для получения большого числа *d*-металлов, в том числе

путем восстановления MoO_3 , WO_3 , NiO , CdO , ZnO , Mn_3O_4 (или MnO_2).

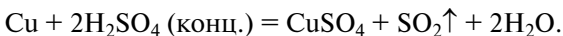
Многие переходные металлы используются не в свободном состоянии, а в виде сплавов с другими металлами. В этом случае обычно получают d -металл в виде сплава с тем металлом, который был использован в качестве восстановителя.

Часть переходных металлов относится к категории редких и рассеянных. В этом случае используются гидрометаллургические методы, сущность которых состоит в том, что извлечение целевого металла из руды осуществляется с предварительным переводом этого металла в раствор.

Химические свойства простых веществ. Все d -металлы, хоть и в разной степени, обладают *восстановительными свойствами*. В пределах периода восстановительная активность металлов постепенно снижается, достигает минимума у элементов XI группы, затем возрастает. Эта общая закономерность носит приблизительный характер хотя бы потому, что d -элементы 4-го периода, являясь d -кайносимметриками (см. раздел 14.3), существенно отличаются по своим химическим свойствам от элементов 5-го и 6-го периодов. Это отличие проявляется, например, в том, что $3d$ -металлы более химически активны, чем их групповые аналоги 5-го и 6-го периодов. Все они, за исключением Cu , имеют отрицательные электродные потенциалы и взаимодействуют с растворами сильных кислот, причем Mn , Fe , Co , Ni , Zn образуют соли, в которых эти металлы присутствуют в виде двухзарядных катионов:

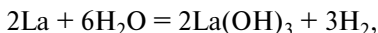


Медь с разбавленной серной кислотой не взаимодействует, так как имеет положительный электродный потенциал, но легко растворяется в концентрированной H_2SO_4 , также переходя в двухвалентное состояние:

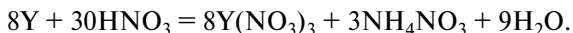


Скандий образует соли с трехзарядными катионами. Титан и ванадий, несмотря на их отрицательный электродный потенциал, при комнатной температуре с разбавленными сильными кислотами не взаимодействуют из-за пассивации, но при нагревании Ti растворяется в концентрированной соляной кислоте, а V — в концентрированной серной кислоте и в разбавленной азотной.

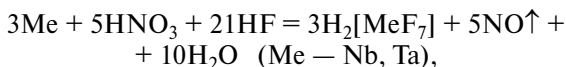
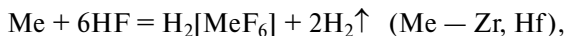
d-Элементы 5-го и 6-го периодов менее химически активны, чем элементы 4-го периода. Исключением здесь являются только представители III группы (Y, La, Ac), которые по своей химической активности уступают только щелочным и щелочноземельным металлам. Так, наиболее тяжелые представители этой группы взаимодействуют даже с водой:



а разбавленную азотную кислоту они восстанавливают максимально — до NH_4NO_3 :



Большинство металлов 5-го и 6-го периодов — от Zr до Ag и от Hf до Au — исключительно инертны. Особенно это относится к металлам платинового семейства (Ru, Rh, Pd, Js, Ir, Pt) и к благородным металлам XI группы (Ag и Au). И если серебро — наименее инертный металл из этого списка — взаимодействует с азотной кислотой, то остальные могут быть переведены в раствор либо плавиковой кислотой, либо смесью ее с азотной кислотой, либо «царской водкой» — смесью концентрированных HCl и HNO_3 в соотношении 3 : 1:



Представители XII группы (Zn, Cd, Hg) по сравнению со своими предшественниками по периодам значительно более реакционноспособны, и только ртуть, имея положительный электродный потенциал, не растворяется в разбавленных сильных кислотах (HCl, H_2SO_4).

Все *d*-металлы, за исключением благородных, взаимодействуют с кислородом, галогенами, серой, давая соответствующие бинарные соединения.

Оксиды, гидроксиды и соли *d*-элементов. Характерной особенностью бинарных соединений *d*-элементов, в том числе и их оксидов, является то, что многие из них представляют собой соединения переменного состава. Образование таких соединений можно пояснить на примере образования оксидов титана.

Если на металлический титан воздействовать газообраз-

ным кислородом при определенной температуре, то титан будет поглощать кислород: молекулы кислорода O_2 станут внедряться в пустоты кристаллической решетки титана, но при этом металл остается однородным, а его кристаллическая решетка лишь частично деформируется за счет расклинивающего действия внедрившихся молекул кислорода. Система $Ti - O$ будет оставаться однофазной, однородной, причем до тех пор, пока количество молей кислорода, приходящихся на один моль титана, не превысит 0,5. Начиная с этого момента и при дальнейшем поглощении кислорода металлом, система будет состоять из двух твердых фаз: одна из них будет иметь состав $TiO_{0,5}$ и первоначальную кристаллическую решетку титана, а другая — состав $TiO_{0,88}$ и иную кристаллическую структуру. Смесь этих двух фаз при дальнейшем увеличении количества поглощенного кислорода будет существовать до тех пор, пока соотношение количеств O/Ti не станет равным 0,88. Тогда система снова станет однофазной, и эта фаза будет иметь состав $TiO_{0,88}$, а твердое тело будет оставаться однородным до достижения мольного соотношения $O/Ti = 1,20$. Итак, интервал составов, в пределах которого имеется лишь одна кристаллическая структура, а изменение состава не приводит к появлению новой фазы, нового соединения, называется *областью гомогенности* соединения. В пределах области гомогенности свойства непрерывно изменяются по мере изменения состава.

Следует отметить, что для переходных элементов соединения переменного состава встречаются не только среди оксидов, но и среди некоторых других бинарных соединений — гидридов, сульфидов, карбидов, нитридов и т. д. Поэтому, когда, например, употребляют формулу TiO и это соединение называется оксидом титана (II), то под этой условной формулой надо понимать совокупность составов, простирающуюся от $TiO_{0,88}$ до $TiO_{1,20}$.

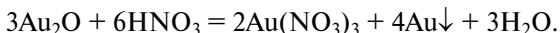
Кислотно-основный характер оксидов *d*-элементов весьма разнообразен и включает в себя как оксиды с чисто основными свойствами, так и типично кислотные, между ними располагаются оксиды с амфотерными свойствами, у которых соотношение основной и кислотной функций может быть самым различным.

Важнейшим фактором, определяющим кислотно-основные свойства оксидов и соответствующих им гидроксидов, является степень окисления элемента, поэтому обзор свойств этих

соединений будет проведен в зависимости от степени окисления металла (Me).

Соединения Me (I). Степень окисления +1 характерна для Cu, Ag, Au и Hg, однако для Hg (I) характерна связь «металл-металл», имеющая место в катионе Hg_2^{2+} , тогда как другие из названных элементов образуют простые однозарядные катионы, поэтому оксид Hg (I) рассматривать не будем.

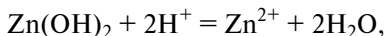
Известны оксиды Cu_2O (красный), Ag_2O (темно-бурый) и Au_2O (серо-фиолетовый). Все они имеют основной характер и взаимодействуют с кислотами, но поскольку в водных растворах катионы Cu^+ и Au^+ диспропорционируют, то при их растворении в кислоте происходят образование соли металла и выпадение в осадок свободного металла:



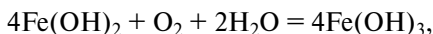
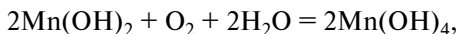
Оксиду Ag_2O должен соответствовать гидроксид с типично основными свойствами, но получить его не удастся ввиду крайней неустойчивости этого основания, поэтому при действии щелочи на раствор соли Ag (I) вместо гидроксида выпадает в осадок оксид серебра:



Соединения Me (II). Степень окисления +2 характерна для большинства *d*-элементов 4-го периода (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn), для Ru, Pd и Cd (5-й период) и для Hg (6-й период). Все эти элементы имеют оксиды MeO , имеющие основной характер, и только ZnO — типичный амфотерный оксид. В соответствии с характером оксидов их гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_2$ являются основаниями, а $\text{Zn}(\text{OH})_2$ — амфотерен. Его взаимодействие с кислотами и щелочами в водном растворе выражается уравнениями:



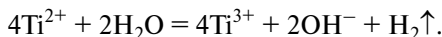
Гидроксиды $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ обладают восстановительными свойствами, но в этом ряду их способность окисляться ослабевает. Так, если $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2$ окисляются кислородом воздуха, то $\text{Co}(\text{OH})_2$, а тем более $\text{Ni}(\text{OH})_2$ могут быть окислены более сильными окислителями:



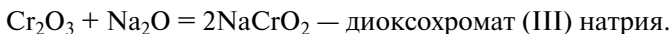
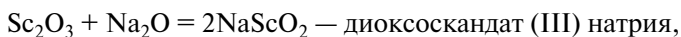
Me (II) в солях кислородных кислот являются катионами. Все эти катионы гидратированы, т. е. в водном растворе существуют в виде аквакомплексов с координационным числом, равным 4 или 6. Большинство из них в водном растворе окрашены:

$[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
фиолетовый	голубой	бледно-розовый	бледно-зеленый
$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$
розовый	зеленый	голубой	бесцветный

Здесь не упомянуты гидратированные катионы скандия и титана, так как Sc^{2+} не существует, а Ti^{2+} мгновенно восстанавливает воду, переходя в более устойчивый катион Ti^{3+} :

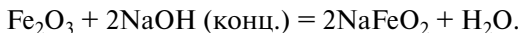


Соединения Me (III). Степень окисления +3 имеют металлы III группы: Sc, Y, La, для которых она является практически единственно возможной, а также Cr, Fe, Co, Rh, Ir, Au. Оксиды этих элементов Me_2O_3 преимущественно амфотерны, а Y_2O_3 и особенно La_2O_3 имеют основной характер. Амфотерность Sc_2O_3 и Cr_2O_3 проявляется в том, что при сплавлении их со щелочами или оксидами щелочных металлов образуются соли:

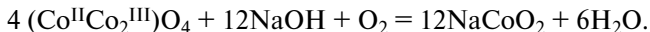


Эти оксиды — белый Sc_2O_3 и зеленый Cr_2O_3 — малоактивны и не взаимодействуют в растворе ни с кислотами, ни со щелочами.

Амфотерность Fe_2O_3 выражена в несколько большей степени: он реагирует с концентрированными растворами щелочей, хотя и при высоких температурах:



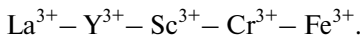
Оксид кобальта (III) не существует: при окислении металлического кобальта кислородом воздуха при температурах выше 300 °С образуется темно-серый Co_3O_4 , представляющий собой смешанный оксид, где кобальт выступает как Co (II) и Co (III): $(\text{Co}^{\text{II}}\text{Co}_2^{\text{III}})\text{O}_4$. Этот оксид спекается со щелочами в присутствии кислорода, в чем и проявляется его амфотерность:



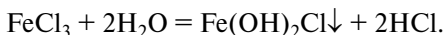
Гидроксиды рассматриваемых оксидов в общем случае выпадают в осадок при действии щелочей на растворы солей Me (III). Эти осадки, как правило, имеют неопределенный состав и представляют собой гидратированные оксиды $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, поэтому формулы типа $\text{Me}(\text{OH})_3$, приписываемые этим гидроксидам, в известной степени условны, хотя и широко используются при составлении уравнений реакций. Гидроксиды $\text{Me}(\text{OH})_3$, в соответствии со своим амфотерным характером, растворяются как в кислотах, так и в щелочах, причем с последними образуют гидроксокомплексы. Так, серо-голубой $\text{Cr}(\text{OH})_3$ легко взаимодействует с растворами щелочей, превращаясь в зеленый гексагидроксохромат (III)-ион:



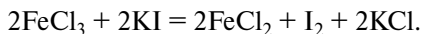
Вполне устойчивыми в водных растворах являются простые гидратированные катионы элементов III группы (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}), а также Cr^{3+} и Fe^{3+} . Они образуют многочисленные соли с кислородными кислотами, но эти соли гидролизуются по катиону, хотя и в разной степени: при прочих равных условиях степень гидролиза возрастает в ряду:



Так, при кипячении раствора FeCl_3 выпадает в осадок основная соль — хлорид дигидроксожелеза (III), представляющая собой продукт второй ступени гидролиза катиона Fe^{3+} :



Катион Fe^{3+} является слабым окислителем и, взаимодействуя с достаточно сильными восстановителями, превращается в Fe^{2+} :

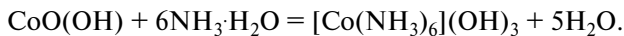


Тем не менее из двух наиболее известных катионов железа — Fe^{2+} и Fe^{3+} — более устойчивым надо считать Fe^{3+} . Это находит свое выражение в том, что соли Fe (II) при контакте с кислородом воздуха самопроизвольно переходят в соли железа (III).

Катион Co^{3+} существует только в составе кристаллических солей, например, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$. В водном растворе он существовать не может, так как, будучи очень сильным окислителем, мгновенно окисляет воду. Поэтому черный метагидроксид кобальта (III), получаемый окислением $\text{Co}(\text{OH})_2$, при растворении в кислотах вместо ожидаемой соли кобальта (III) дает соль кобальта (II):



Однако катион Co^{3+} образует множество комплексов, играя в них роль комплексообразователя, и в составе этих комплексов он вполне устойчив. Поэтому, если тот же метагидроксид кобальта (III) растворять в водном аммиаке, то образуется относительно устойчивый катион гексаамминкобальта (III):



Еще более устойчивы в водных растворах ацидокомплексы кобальта (III), т. е. такие, в которых лигандами служат анионы, например, $[\text{CoF}_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ и многие другие. Как видно из этих примеров, координационное число Co (III) в комплексных соединениях равно 6.

Склонность к комплексообразованию особенно характерна для катионов благородных металлов. Например, при обычном растворении в воде кристаллического трихлорида золота, содержащего катион Au^{3+} , последний переходит в раствор в виде комплексного аниона:

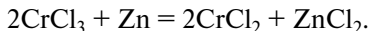


а при растворении той же соли золота в концентрированной соляной кислоте образуется тетрахлорозолотая кислота, являющаяся наиболее употребляемым в лаборатории препаратом золота:

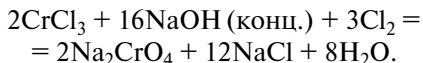


Катион Cr^{3+} проявляет окислительно-восстановительную двойственность, однако как окислительная, так и восстановительная функции для соединений Cr (III) выражены слабо. Это свидетельствует о том, что в водных растворах Cr^{3+} представляет собой наиболее устойчивую форму существования этого элемента.

Окислительные свойства Cr^{3+} проявляются, например, при его восстановлении цинком в кислой среде:

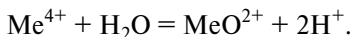


При этом раствор изменяет свою окраску с фиолетовой ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) на голубую ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$). Восстановительные свойства Cr (III) выражены в несколько большей степени и реализуются исключительно в щелочной среде:



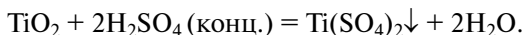
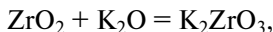
Rh, In и Au в состоянии окисления +3 в водных растворах существуют исключительно в виде комплексов с координационным числом, равным 6, а для Au — 4, например $[\text{RhBr}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{Au}(\text{CN})_4]^-$ и другие.

Соединения Me (IV). Степень окисления +4 наиболее характерна для элементов IV группы (Ti, Zr, Hf), ванадия, марганца, а также для платиновых металлов (Os, Ir, Pt). Простые одноатомные катионы Me^{4+} существуют только в кристаллических соединениях (оксидах, галогенидах и др.). В связи с довольно высоким зарядом химическая связь этих катионов с другими атомами (электроотрицательными) в значительной степени имеет ковалентный характер. В водном растворе гидратированные катионы Me^{4+} не существуют: из-за высокого положительного заряда электрическое поле, создаваемое этими катионами, оказывает сильное поляризующее действие на окружающие их молекулы воды, в результате чего происходит глубокий гидролиз с образованием оксокатиона:

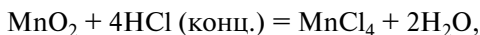


Оксиды MeO_2 амфотерны с преобладанием кислотной функции. Все они отличаются химической инертностью, в обычных условиях не взаимодействуют ни с кислотами, ни со щелочами, однако MeO_2 IV группы сплавляются с оксидами

щелочных металлов (налицо кислотные свойства) и медленно при нагревании растворяются в концентрированной серной кислоте, проявляя основные свойства:



Оксид марганца (IV) MnO_2 является наиболее устойчивым соединением марганца и встречается в природе в виде минерала *пиролюзита*, являющегося основным источником получения марганца в промышленности. Действием концентрированных сильных кислот переводится в раствор, но образующиеся при этом соли Mn (IV) неустойчивы:



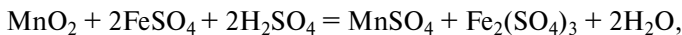
MnO_2 при низких температурах (около 0°C) медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей, при этом выпадает в осадок метагидроксид марганца (III) и тетраоксоманганат (V):



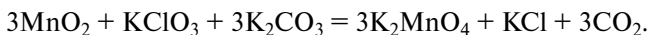
Оксиды MeO_2 элементов IV группы содержат металл Me в высшей степени окисления, но, несмотря на это, их окислительные свойства выражены в слабой степени. Они проявляются только при взаимодействии с такими энергичными восстановителями, как углерод, монооксид углерода, свободный водород, восстанавливаясь до свободных металлов; на этом основано извлечение последних из руд в свободном состоянии:



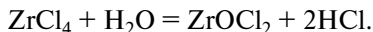
Диоксид марганца является сильным окислителем:



но может проявлять и восстановительные свойства, хотя эта роль для него свойственна в значительно меньшей степени; так, при сплавлении MnO_2 , KClO_3 и Na_2CO_3 диоксид марганца окисляется до манганата:



Как указывалось ранее, *d*-элементы в степени окисления +4 в водных растворах существуют в виде оксокатионов MeO^{2+} , поэтому при растворении простых солей безкислородных кислот в воде они гидролизуются:

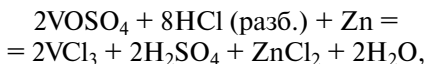


Образующаяся соль носит название хлорид оксоциркония (IV). Аналогично называются и все другие соли катионов Me^{4+} .

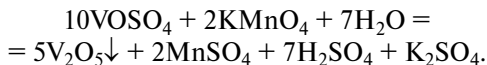
При действии щелочей на соли оксокатионов (IV) выпадают осадки неопределенного химического состава, представляющие собой гидратированные оксиды $\text{MeO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Me (IV) образуют многочисленные комплексы, главным образом, анионного типа, причем для Ti координационное число в них равно 6, а для Zr и Hf достигает 7 и даже 8, например $(\text{NH}_4)_3[\text{ZrF}_7]$, $\text{Zn}[\text{ZrF}_8]$ и другие.

Соли оксованадия (IV) содержат ванадий в промежуточной степени окисления, поэтому могут вести себя и как окислители, и как восстановители. Например, сульфат оксованадия (IV) восстанавливается цинком в кислой среде до соли V^{3+} :

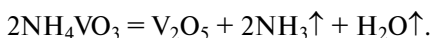


но окисляется перманганатом до оксида ванадия (V):

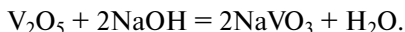


Соединения Me (V). Химия переходных элементов в степени окисления +5 — это, по сути дела, химия ванадия, ниобия и тантала т. е. представителей V группы. Наибольший интерес представляют соединения ванадия.

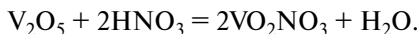
Все три оксида Me_2O_5 можно получить сжиганием мелко-раздробленных металлов в кислороде, а V_2O_5 обычно получают термическим разложением метаванадата аммония:



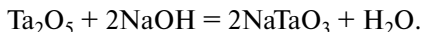
Оксид ванадия (V) проявляет амфотерные свойства с существенным преобладанием кислотных. Он легко растворяется в щелочах с образованием метаванадатов:



Продуктом его растворения в кислотах являются соли катиона VO_2^+ , называемого диоксованадием (V):

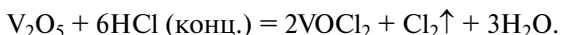


Оксиды Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с кислотами практически не взаимодействуют, а при спекании с кристаллическими щелочами дают соли, называемые соответственно ниобатами и танталами:

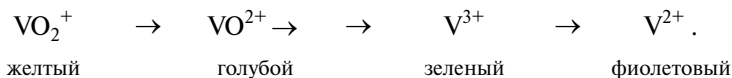


Кислоты, соответствующие оксидам Me_2O_5 , выделяются в виде осадка при подкислении растворов ванадатов, ниобатов и танталатов щелочных металлов и аммония. Эти осадки не имеют определенного состава и представляют собой гидратированные оксиды $x\text{Me}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, а их простейшие формулы HMeO_3 условны. Для ванадия известно большое число солей так называемых поликислот. Примерами могут служить $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ и другие.

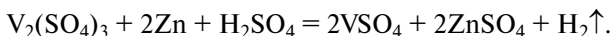
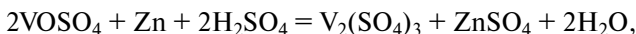
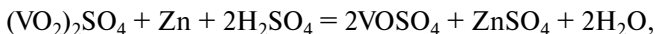
Соединения ванадия (V) являются окислителями. Например, V_2O_5 окисляет концентрированную соляную кислоту:



Раствор V_2O_5 в серной кислоте, представляющий собой сульфат диоксованадия (V), восстанавливается цинком в кислой среде. При этом происходят последовательные превращения:



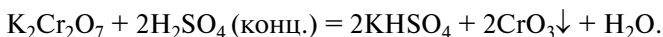
Окраска раствора меняется в указанном порядке. Данные превращения описываются следующими уравнениями:



Соединения Nb (V) и Ta (V) окислительные свойства практически не проявляют.

Соединения Me (VI). Эта степень окисления характерна для хрома и особенно для молибдена и вольфрама. Из этих соединений наибольший интерес представляют производные хрома (VI).

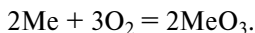
Оксид хрома (VI) темно-красного цвета выпадает в виде кристаллического осадка при действии концентрированной серной кислоты на твердый дихромат калия:



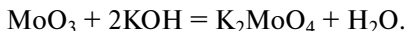
Это типично кислотный оксид, легко растворяющийся в воде с образованием сильной хромовой кислоты H_2CrO_4 , не выделенной в свободном состоянии и известной только в растворах:



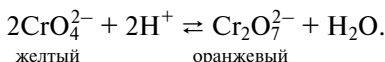
Оксиды MoO_3 и WO_3 могут быть получены непосредственным взаимодействием металлов с кислородом при повышенных температурах:



В отличие от CrO_3 , они не растворяются в воде. Соответствующие им кислоты (с упрощенной формулой H_2MeO_4) проявляют слабые кислотные свойства и получают косвенным путем в виде осадков. Кислотная природа MoO_3 и WO_3 проявляется при растворении их в щелочах:

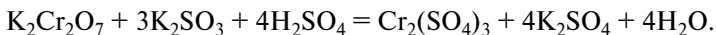


Соли хромовой кислоты — хроматы — имеют желтую окраску по цвету аниона CrO_4^{2-} . Из хроматов растворимы соли щелочных металлов и аммония. Ион CrO_4^{2-} склонен к полимеризации, поэтому наряду с хроматами существуют также дихроматы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, трихроматы $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, тетрахроматы $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$. Полихроматы образуются из хроматов при их подкислении. Наибольшее значение имеет дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ — это один из наиболее широко используемых в лабораторной практике окислителей. Хромат-ион желтого цвета при подкислении раствора превращается в дихромат, т. е. между этими анионами существует равновесие, которое можно смещать путём изменения pH раствора:



При подкислении это равновесие смещается вправо — желтый раствор меняет окраску на оранжевую, а добавление щелочи, вызывающее уменьшение концентрации катионов водорода, смещает равновесие влево.

Как хроматы, так и дихроматы являются сильными окислителями. В кислой среде дихромат восстанавливается до Cr^{3+} :



В щелочной среде роль окислителя играет хромат-ион, восстанавливающийся до комплексного гексагидроксохромат (VI)-иона $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$:



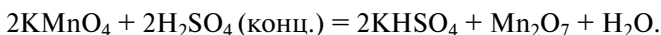
Окислительные свойства $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ выражены сильнее, чем CrO_4^{2-} .

Склонность к полимеризации еще более характерна для производных молибдена (VI) и вольфрама (VI). Так, известны соли поликислот состава $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ и другие.

Соединения Mo (VI) и W (VI) практически окислительных свойств не имеют и восстанавливаются только такими сильными восстановителями, как водород в момент выделения.

Соединения Me (VII). Здесь речь идет лишь о производных Mn (VII) и Re (VII). Входящий в эту же группу технеций в природе не найден, получен искусственно, радиоактивен, и его химия изучена недостаточно. Наибольший интерес представляют соединения Mn (VII).

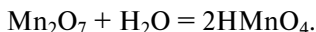
Оксид марганца (VII) образуется в виде тяжелой маслянистой жидкости темно-зеленого цвета при действии концентрированной серной кислоты на кристаллический перманганат калия:



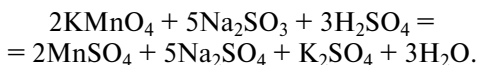
Будучи чрезвычайно неустойчивым, это вещество, разлагается со взрывом даже при перемешивании, а также при контакте с органическими веществами, которые он окисляет:



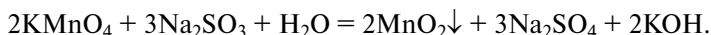
Этот оксид является ангидридом марганцевой кислоты, которая образуется при взаимодействии его с водой:



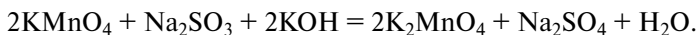
Марганцовая кислота по силе сравнима с хлорной, но существует только в водных растворах. Из ее солей, называемых перманганатами, практическое значение имеют соли щелочных металлов, в частности, перманганат калия, широко применяющийся как в лабораторной практике, так и в некоторых промышленных процессах в качестве сильного окислителя. Окислительная активность перманганата калия максимальна в кислой среде. Так, если к фиолетовому раствору (это цвет перманганат-аниона), подкисленному серной кислотой, добавить какой-нибудь восстановитель, то раствор обесцвечивается, так как в этих условиях MnO_4^- восстанавливается до Mn^{2+} , который в растворе практически бесцветен:



В нейтральной и слабо щелочной среде MnO_4^- восстанавливается до MnO_2 , образующегося в виде бурого осадка:



Наконец, в сильно щелочной среде MnO_4^- превращается в зеленый MnO_4^{2-} (манганат-ион):

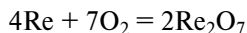


При нагревании кристаллического KMnO_4 он разлагается, подвергаясь реакции диспропорционирования:



Эта реакция используется для получения в лаборатории кислорода.

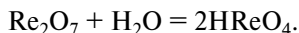
Оксид рения (VII) получают прямым окислением металла кислородом при повышенных температурах:



или термическим разложением оксида рения (IV):



Re_2O_7 представляет собой светло-желтое кристаллическое вещество. Он реагирует с водой:



Образующаяся при этом *рениевая кислота* в свободном состоянии не выделена, в растворах бесцветна. Это сильная кислота, но в этом отношении уступает марганцовой. Нейтрализуется щелочами, образуя соли — *перренаты*. Как сама кислота, так и перренаты, в отличие от аналогичных соединений марганца, являются очень слабыми окислителями.

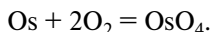
Соединения Me (VIII). Из всех *d*-элементов только рутений Ru и осмий Os проявляют степень окисления +8.

Оба элемента образуют тетраоксиды MeO_4 , представляющие собой летучие твердые вещества. Они крайне ядовиты и обладают характерным резким запахом.

Желто-оранжевый RuO_4 можно получить нагреванием подкисленного раствора сильного окислителя с металлическим рутением, например:



Коричневый OsO_4 образуется при сжигании осмия на воздухе:

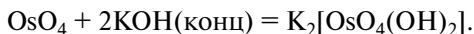
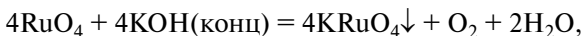


Оба оксида неустойчивы и при нагревании взрываются с разложением:



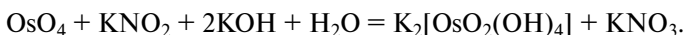
однако OsO_4 более устойчив.

В связи с высокой степенью окисления можно было бы ожидать, что эти оксиды должны быть ангидридами кислот состава H_2MeO_5 , однако подобные соединения не получены. Оба оксида взаимодействуют с растворами щелочей, но по-разному:



Как видно из приведенных примеров, RuO_4 в реакции со щелочью ведет себя как окислитель, тогда как OsO_4 образует комплексный дигидроксотетраоксоосмат (VIII)-ион.

Соединения Ru (VIII) и Os (VIII) являются *сильными окислителями*:



Бинарные соединения. В бинарных соединениях *d*-элементы играют роль электроположительных частиц. Главными особенностями этих соединений является то, что их значительная часть представляет собой соединения переменного состава, кроме того, что многие из них имеют состав, не отвечающий классическим представлениям о валентности элементов.

При рассмотрении *галогенидов* переходных элементов следует отметить, что в них часто не достигаются те высшие степени окисления, которые обычны для оксидов. Так, если для элементов *3d*-серии вполне устойчивы оксиды V_2O_5 , CrO_3 , MnO_2 , Re_2O_7 , RuO_4 и OsO_4 , то высшие устойчивые хлориды этих же элементов имеют состав VCl_4 , $CrCl_3$, $MnCl_3$, $ReCl_6$, $RuCl_3$, $OsCl_4$. Это объясняется тем, что вследствие двухвалентности кислорода каждый его атом в соединении повышает степень окисления на две единицы, тогда как галоген — только на одну. Поэтому, например, чтобы реализовать обычную для осмия степень окисления +8, атом Os должен был бы координировать вокруг себя 8 атомов хлора, что невозможно, исходя из стericеских представлений.

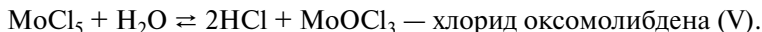
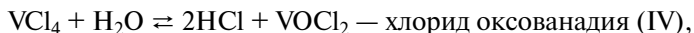
С фтором *d*-элементы образуют соединения с большей степенью окисления, чем с остальными галогенами, но и здесь высшая степень окисления не достигается. Так, высшие фториды хрома, рутения и осмия имеют формулы соответственно CrF_5 , RuF_5 , OsF_6 .

При движении в каждой группе *d*-элементов сверху вниз их высшая степень окисления в устойчивых галогенидах, как правило, повышается. Так, если для хрома известен хлорид $CrCl_3$, то для его групповых аналогов вполне устойчивы $MoCl_5$ и WCl_6 . Для одного и того же элемента химическая связь с галогеном при увеличении степени окисления все больше утрачивает ионный характер и приобретает ковалентный, а в высших галогенидах она является типично ковалентной.

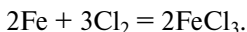
Еще одной особенностью галогенидов *d*-элементов является то, что в многих из них имеются связи «металл-металл», что находит свое отражение в необычных формулах некоторых ионов, например, $[Ta_6Br_{12}]^{2+}$, $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$, $[Nb_6I_8]^{3+}$ и другие. Это свойство особенно характерно для элементов V–VIII групп.

Из галогенидов наиболее прочными являются фториды, а наименее прочными — иодиды.

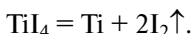
Многие галогениды переходных металлов, особенно высшие, в водном растворе подвергаются гидролизу, образуя оксогалогениды, например:



Наиболее обычный способ получения галогенидов переходных металлов — прямое галогенирование:



Особый интерес представляют иодиды *d*-элементов: в силу своей малой устойчивости они легко разлагаются. При этом иод улетучивается, а в остатке получается свободный металл высокой чистоты. Так, например, получают особо чистый титан:



Гидриды *d*-элементов в своем большинстве представляют собой **соединения внедрения**. Так называют соединения, которые получают при заполнении пустот в кристаллической решетке металла небольшими по размеру молекулами водорода. Внутри металла водород диссоциирует на атомы, которые заполняют пустоты в структуре металла.

Способность *d*-элементов поглощать газообразный водород весьма различна. Одни металлы обладают этой способностью в очень большой степени — это, прежде всего, элементы семейства платины: так, один объем Pt может поглотить до ста объемов водорода, а один объем Pd — до 900. Другие же образуют гидриды только под очень большим давлением водорода, например, железо.

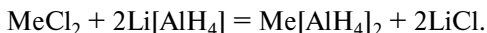
При поглощении водорода *d*-элементами сохраняются их металлические свойства — электропроводность, металлический блеск, поэтому гидриды переходных элементов называют *металлоподобными*. Однако механические свойства металлов изменяются: по мере поглощения водорода они становятся все более хрупкими.

Гидриды *d*-металлов, будучи соединениями внедрения, как правило, имеют переменный состав, зависящий от количества поглощенного водорода. В свою очередь предельное содержание водорода в них зависит от двух факторов — от температуры

и от давления водорода в газовой фазе. При постоянном давлении водорода его содержание в металле увеличивается с понижением температуры, а при постоянной температуре содержание водорода тем выше, чем больше его давление.

Соединения с водородом тех металлов, которые слабо удерживают поглощенный водород, являются термически нестойкими и при повышении температуры разлагаются на металл и водород.

Распространенным методом получения гидридов переходных элементов, приблизительно отвечающих формуле MeH_2 , может служить обменное взаимодействие солей металлов с тетрагидроалюминатом лития $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ в эфирном растворе:



Образовавшийся комплексный алюминат при повышении температуры разлагается:



Гидриды переходных элементов имеют определенное практическое значение. Они могут быть использованы как энергичные восстановители. Кроме того, при разложении гидридов можно получать металлические покрытия из соответствующего металла. Наконец, исходя из гидридов получают порошки некоторых переходных металлов. Для этого металл насыщают водородом, образовавшийся хрупкий гидрид растирают в тонкий порошок, который нагревают в вакууме.

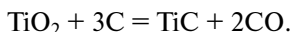
Нитриды и карбиды d -элементов, так же как и гидриды, обычно представляют собой соединения внедрения. Так, для титана известны фазы состава от Ti до $\text{TiN}_{0,25}$ и $\text{TiN}_{0,45}$ — $\text{TiN}_{1,00}$. Известные нитриды и карбиды часто имеют формулы, не соответствующие обычным валентностям элементов: NbC , VC , Mo_2C , W_2C и т. д. Эти соединения также относятся к металлоподобным.

Важным физическим свойством нитридов и карбидов является их высокая твердость и тугоплавкость, что обуславливает их применение в различных отраслях промышленности. Так, сплав, состоящий из 80% TaC и 20% HfC является наиболее тугоплавким из известных веществ — его температура плавления достигает $3\,940^\circ\text{C}$.

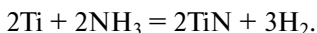
Нитриды d -элементов в своем большинстве обладают электронной проводимостью и большой химической стойко-

стью — они не взаимодействуют ни с водой, ни с растворами кислот и щелочей.

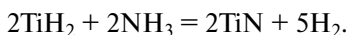
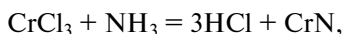
Как нитриды, так и карбиды чаще всего получают прямым синтезом из элементов, для чего действуют азотом, углем или углеродсодержащими газами (CH_4 , CO) на порошки соответствующих металлов. Карбиды металлов, образующих прочные оксиды, получают прокаливанием их оксидов в электрических печах в смеси с углем:



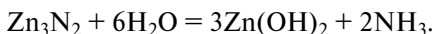
Нитриды можно также получать нагреванием металлов в атмосфере аммиака:



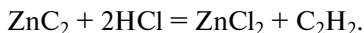
Вместо металла можно использовать мелкораздробленные оксиды, гидриды или другие бинарные соединения:



Особое место занимают карбиды и нитриды XI и XII групп. В отличие от всех остальных, они характеризуются малой термической устойчивостью и легко взрываются (Ag_3N , Hg_3N_2 , Ag_2C_2 , Cu_2C_2 и др.). Нитриды цинка и кадмия разлагаются водой:



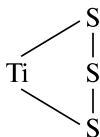
Карбиды CdC_2 и ZnC_2 можно получить взаимодействием соответствующих металлов с ацетиленом при нагревании, а при действии кислот на эти карбиды происходит выделение ацетилена; их поэтому можно рассматривать как ацетилениды:



Сульфиды *d*-элементов во многом аналогичны другим бинарным соединениям и тоже образуют соединения переменного состава. Например, сульфид железа имеет фазы от $\text{FeS}_{1,01}$ до $\text{FeS}_{1,14}$.

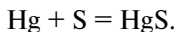
Особенность сульфидов по сравнению с другими бинарными соединениями *d*-элементов состоит в том, что сера, как известно, имеет склонность к образованию гомоцепей, что отражается на составе некоторых сульфидов. Например, в TiS_3

имеются связи не только между атомами Ti и S, но и между атомами S:

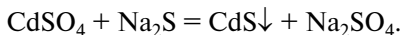


То же самое имеет место и в сульфидах некоторых других элементов (ZrS_3 , HfS_3 , FeS_2 , VS_4 , VS_5 и т. д.).

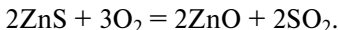
Обычно сульфиды получают прямым синтезом из элементов либо при нагревании, либо даже при обычной температуре:



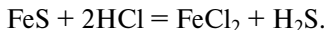
В растворе сульфиды образуются в результате обменных реакций: будучи малорастворимыми, они выпадают в осадок:



В отличие от рассмотренных ранее гидридов, карбидов и нитридов, сульфиды *d*-элементов более химически активны: они сгорают в атмосфере кислорода с образованием соответствующих оксидов:



Некоторые растворяются в кислотах с выделением сероводорода:



По физическим свойствам все сульфиды представляют собой твердые вещества, часто окрашенные. В зависимости от характера химической связи они могут быть диэлектриками, электрическими проводниками или проявлять полупроводниковые свойства.

Применение. Наибольшее применение находят *d*-элементы в свободном состоянии. Их основная область применения — металлургическая промышленность. Являясь важнейшим конструкционным материалом, в огромных количествах во всем мире производится железо (в виде чугуна и стали), а также, в сочетании с другими металлами, в виде различных сплавов.

Титан имеет уникальные физико-химические и механические свойства: он легкий, прочный, коррозионноустойчив,

поэтому является незаменимым материалом в авиастроении, в космической промышленности и в целом ряде других производств.

Многие *d*-элементы отличаются высокой химической стойкостью и находят применение для изготовления аппаратуры для химической промышленности, особенно специальной, когда речь идет о противостоянии конструкций в особо агрессивных средах. Здесь можно упомянуть такие металлы, как тантал, ниобий, цирконий, гафний и многие другие.

В больших количествах *d*-металлы расходуются для производства легированных сталей. Это, в первую очередь, никель, кобальт, ванадий, тантал и другие.

Электротехническая промышленность потребляет до 80% всей вырабатываемой меди, из которой изготавливаются провода.

Многие *d*-элементы и их соединения обладают каталитическими свойствами и поэтому находят применение в химической промышленности. Это, прежде всего, металлы платинового семейства, а также оксиды железа, ванадия, меди.

14.4.2. Лантаноиды

У лантаноидов (общее обозначение Ln) происходит последовательное заполнение $4f$ -подуровня, что и определяет многие физико-химические свойства этих элементов. Родоначальник этой серии — лантан (La) — не имеет f -электронов и поэтому относится к семейству $5d$ -элементов, поскольку содержит на этом подуровне один электрон, его электронная конфигурация выглядит следующим образом: $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$. Следующий за ним элемент церий Ce на $4f$ -подуровне имеет два электрона: один из них появляется за счет увеличения порядкового номера на единицу, а другой переходит с подуровня $5d$. У следующих за Ce элементов наблюдается монотонное возрастание числа электронов на подуровне $4f$ вплоть до гадолиния Gd , у которого, как и у предыдущего европия Eu , на $4f$ -подуровне содержится 7 электронов, но зато появляется электрон на $5d$: $[\text{Xe}]4f^7 5d^1 6s^2$, что связано с повышенной стабильностью полузаполненного $4f$ -подуровня. У следующего за гадолинием тербия Tb повторяется такое же явление, какое имело место у Ce : на его $4f$ -подуровне оказываются 9 электронов — один за счет увеличения порядкового номера, а другой — в результате перехода электрона $5d \rightarrow 4f$. У последующих элементов продолжается

накопление электронов на $4f$, достигая максимума у иттербия: Yb $[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$. У последнего из лантаноидов — лутеция Lu — очередной электрон попадает на $5d$ -подуровень.

Сводка электронных конфигураций лантаноидов, а также некоторые их свойства представлены в табл. 14.3, куда включен и лантан.

Таблица 14.3

Некоторые свойства лантаноидов

Порядковый номер	Название	Символ	Электронная конфигурация	Радиус, нм		Стандартный электродный потенциал, $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^0$, В
				Ln^0	Ln^{3+}	
1	2	3	4	5	6	7
57	Лантан	La	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	0,187	0,117	–2,52
58	Церий	Ce	$[\text{Xe}]4f^26s^2$	0,183	0,115	–2,48
59	Празеодим	Pr	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	0,182	0,113	–2,47
60	Неодим	Nd	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	0,182	0,112	–2,44
61	Прометий	Pm	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	0,181	0,111	–2,42
62	Самарий	Sm	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	0,181	0,110	–2,41
63	Европий	Eu	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	0,200	0,109	–2,41
64	Гадолиний	Gd	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	0,179	0,108	–2,40
65	Тербий	Tb	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	0,177	0,106	–2,39
66	Диспрозий	Dy	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	0,177	0,105	–2,35
67	Гольмий	Ho	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	0,176	0,104	–2,32
68	Эрбий	Er	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	0,175	0,103	–2,30
69	Тулий	Tm	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	0,174	0,102	–2,28
70	Иттербий	Yb	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	0,193	0,101	–2,27
71	Лутеций	Lu	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	0,174	0,100	–2,25

Из данных таблицы следует, что атомные радиусы лантаноидов Ln и их трехзарядных катионов Ln^{3+} монотонно уменьшаются вдоль серии, и только Eu и Yb выпадают из этой закономерности: их радиусы аномально велики. Это объясняется тем, что у европия $4f$ -подоболочка заполнена наполовину, а у иттербия — полностью. Эти подуровни, отличающиеся по-

вышенной стабильностью, более эффективно экранируют заряд ядра по отношению к внешним $6s$ -электронам, которые по этой причине оказываются на большем удалении от атомного остова.

Общая тенденция к уменьшению атомных радиусов в семействе лантаноидов с ростом их порядкового номера («лантаноидное сжатие») оказывает существенное влияние на свойства как самих лантаноидов, так и на свойства элементов, располагающихся в периодической системе после них. Следствием лантаноидного сжатия является то, что свойства элементов этого семейства плавно изменяются от лантана к лютецию. Влияние лантаноидного сжатия на свойства последующих элементов (а ими являются d -элементы шестого периода) проявляется в том, что представители $5d$ -серии оказываются очень похожими по свойствам на своих аналогов $4d$ -серии. Так, атомные радиусы циркония и гафния оказываются одинаковыми и составляют 0,159 нм. Одинаковы они и у следующей пары — ниобия и тантала (0,144 нм), а у других аналогичных пар элементов очень близки. Поэтому химические свойства Zr и Hf, Nb и Ta, Mo и W столь близки, что их часто называют «элементами-близнецами».

Что же касается самих лантаноидов, то их свойства также очень схожи, причем это сходство затрагивает и d -элементы III группы — Sc, Y, La. По этой причине все эти элементы объединяют общим названием — *редкоземельные элементы* (РЗЭ), поскольку они были выделены из редко встречающихся в природе оксидов, которые раньше называли «землями».

Как следует из табл. 14.4 (а), для всех без исключения лантаноидов наиболее характерной степенью окисления является +3, несмотря на различия в их электронных структурах. Этот удивительный факт объясняется тем, что для образования химических связей лантаноиды используют только свои наиболее удаленные от ядра электроны, занимающие подуровни $6s$ и $5d$. Электроны подуровня $4f$ в образовании химических связей не участвуют, но могут быть использованы за счет их предварительного промотирования на подуровень $5d$. Однако, поскольку подуровень $4f$ по энергии значительно ниже, чем $5d$, то затрата энергии для такого промотирования достаточно велика, поэтому трудно ожидать перехода больше, чем одного (реже двух) электронов в направлении $4f \rightarrow 5d$. Этот промотированный электрон вместе с двумя, находящимися на внешнем подуровне $6s$, определяют

характерную для всех лантаноидов степень окисления. Следует обратить внимание на то, что некоторые из рассматриваемых элементов проявляют и «аномальные» степени окисления. Это относится, прежде всего, к Ce и Tb, для которых вполне обычна степень окисления +4, а также к Eu и Yb, образующим устойчивые катионы с зарядом +2. Проявление таких аномалий легко объясняется уже не раз упоминавшейся повышенной стабильностью подуровней, заполненных электронами полностью или наполовину.

Таблица 14.4

Степени окисления лантаноидов (а) и актиноидов (б)

а

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+2						○	○						○	○	
+3	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
+4		○	○						○	○					

б

	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
+2		○		○	○	○	○	○	○	○	○	○○		●	
+3	●	○	○	○	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●	●
+4		●	●	●	●	●	○	○	○	○	○				
+5			●	○	○	○	○	○		○					
+6				●	○	○	○	○							
+7					○	○	○								

● — наиболее характерные степени окисления;

○ — малохарактерные степени окисления.

Нахождение в природе. Лантаноиды относятся к числу редких, к тому же рассеянных элементов. Их содержание в земной коре лежит в пределах 10^{-3} – $10^{-5}\%$ (по массе). Обращает на себя внимание то, что распространенность лантаноидов в целом убывает с возрастанием их атомной массы; кроме того, элементы с четным порядковым номером более распространены, чем с нечетным.

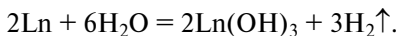
Наиболее важными минералами, содержащими лантаноиды, являются *монацит* (смесь фосфатов La, Ce, Pr, Nd и др.), *церит* и *гадолинит* (силикаты этих элементов). Как правило, лантаноиды в природе сопутствуют друг другу.

Простые вещества. Все лантаноиды — серебристо-белые металлы. Наименее тугоплавким из них является церий (804 °C), а наиболее — тулий (1 545 °C). Все они достаточно пластичны, тепло- и электропроводны. Их твердость увеличивается с возрастанием порядкового номера.

Получение лантаноидов в свободном состоянии представляет собой технически сложную задачу: их приходится выделять из руд, в которых содержание этих металлов очень мало. На конечной стадии лантаноиды восстанавливают из их простых соединений (главным образом, оксидов) кальцием.

Еще более сложным является процесс разделения лантаноидов, что обусловлено близостью их свойств, поэтому до недавнего времени их получали в незначительных количествах, применяя для разделения *метод фракционной кристаллизации*. В настоящее время разработаны более эффективные методы, основанные на ионном обмене с последующей экстракцией органическими растворителями.

В свободном состоянии лантаноиды представляют собой весьма химически активные металлы, о чем свидетельствуют стандартные электродные потенциалы пар $\text{Ln}^{3+}/\text{Ln}^0$ (см. табл. 14.3), имеющие высокие отрицательные значения. В результате эти металлы энергично взаимодействуют с водой с выделением водорода:



Легкие лантаноиды окисляются на воздухе уже при комнатной температуре, а остальные — при нагревании, образуя оксиды Ln_2O_3 .

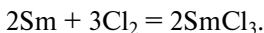
Все лантаноиды энергично взаимодействуют с растворами сильных кислот, однако не растворяются в плавиковой и ортофосфорной кислотах, так как пассивируются малорастворимыми фторидами и ортофосфатами. Разбавленная азотная кислота восстанавливается ими до свободного азота или даже NH_4^+ :



Свободные лантаноиды энергично взаимодействуют с водородом, образуя гидриды LnH_2 , а также (за исключением Eu)

LnH_3 ; некоторые из металлов имеют гидриды нестехиометрического состава.

С галогенами образуются тригалогениды, например:

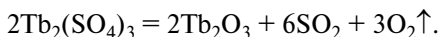


Галогениды, за исключением фторидов, хорошо растворимы в воде.

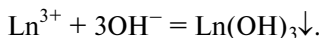
Самарий, европий и иттербий наряду с тригалогенидами дают также дигалогениды, являющиеся сильными восстановителями.

Щелочи на лантаноиды не действуют.

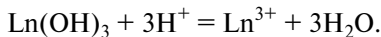
Соединения лантаноидов. Наибольший интерес из бинарных соединений представляют оксиды. Это исключительно устойчивые тугоплавкие вещества, обладающие основными свойствами, малорастворимые в воде, но легко взаимодействующие с кислотами. Помимо непосредственного взаимодействия с кислородом, их получают термическим разложением гидроксидов и некоторых солей:



Гидроксиды $\text{Ln}(\text{OH})_3$ получают осаждением щелочами из растворов солей:



Все гидроксиды представляют собой типичные основания, легко растворяющиеся в кислотах, но не взаимодействующие со щелочами:



С уменьшением радиусов катионов Ln^{3+} термическая устойчивость и основность гидроксидов несколько понижается.

Соли сильных кислородных кислот Ln (III) хорошо растворимы в воде, соли слабых кислот (фториды, карбонаты, силикаты и т. д.), как правило, малорастворимы.

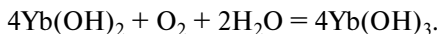
Лантаноиды образуют многочисленные комплексные соединения.

Степень окисления +2 встречается у самария, европия, тулия и иттербия, но она и для этих элементов менее характерна,

чем степень окисления +3. Поэтому соединения Ln (II) проявляют сильные восстановительные свойства, легко окисляясь до состояния Ln (III). Так, соединения Eu (II) окисляются даже горячей водой:

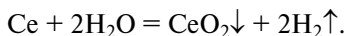


а суспензия гидроксида иттербия (II) окисляется атмосферным кислородом:

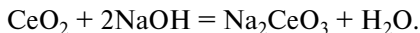
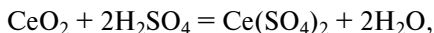


Гидроксиды Ln (II) — типичные основания, а катионы Ln^{2+} в водном растворе гидролизу не подвергаются.

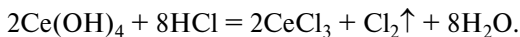
Из производных Ln (IV) наибольший интерес представляют соединения церия. Оксид CeO_2 в гидратированном виде выпадает в осадок при растворении металлического церия в воде:



Это амфотерное соединение, взаимодействующее с кислотами, а при спекании — и со щелочами:



Соединения Ce (IV) являются сильными окислителями:



Применение. До сравнительно недавнего времени применение лантаноидов было ограниченным из-за трудностей, связанных с их получением и разделением, но усовершенствование методов извлечения существенно расширило области их использования в промышленности.

В настоящее время лантаноиды все чаще применяются в *металлургии*: добавки этих металлов к различным металлам повышают их коррозионную устойчивость, улучшают механические свойства — прочность, ковкость и пр. В качестве присадок наибольшее значение приобрел ферроцерий.

В *стекольной* промышленности находят применение оксиды церия, празеодима и неодима: их добавки сообщают стеклу способность поглощать ультрафиолетовое и инфракрасное излучения. Примесь церия к стеклу препятствует его

потускнению под действием излучений, такие стекла применяются в атомной технике.

Соединения лантаноидов используются для изготовления лаков и красок, а также для производства светящихся красок (люминофоров).

Церий и сплавы на основе лантаноидов находят применение в качестве *геттеров* — поглотителей газов, что весьма актуально в радиоэлектронике.

Важное значение имеют некоторые радиоактивные изотопы лантаноидов. Так, изотоп прометия ^{147}Pm используется для изготовления *микробатарей*, в которых β -излучение превращается в электрическую энергию, а радиоизотоп тулия ^{170}Tl , испускающий при радиоактивном распаде γ -лучи, служит для изготовления портативных переносных рентгеновских аппаратов, используемых в медицине.

Лантаноиды находят применение и в сельском хозяйстве в качестве инсектицидов и микроудобрений.

14.4.3. Actиноиды

К *актиноидам* (общее обозначение An) относятся 14 элементов, непосредственно следующих за актинием и принадлежащих к седьмому периоду.

У актиноидов заполняется электронами *5f*-подуровень, и закономерности формирования электронной структуры атомов этих элементов во многом аналогичны таковым для лантаноидов. Так, для них характерно явление *актиноидного сжатия* — аналога уже упоминавшегося ранее лантаноидного сжатия.

Некоторые свойства актиноидов и их электронное строение представлены в табл. 14.5. Сразу отметим, что свойства актиноидов (особенно тяжелых) изучены недостаточно, поэтому в разных источниках одни и те же характеристики иногда имеют несколько различные численные значения, а некоторые до сих пор не определены (тогда в соответствующей графе стоит прочерк).

Электронные структуры атомов актиноидов во многом аналогичны электронным структурам лантаноидов. Здесь также электроны застраивающегося *5f*-подуровня не участвуют в образовании химических связей, а промотируются на подуровень *6d*. Главная важная особенность электронной структуры здесь состоит в том, что энергии подуровней *5f* и *6d*

значительно ближе друг другу, чем энергии подуровней $4f$ и $5d$ у лантаноидов. Вот почему в основном состоянии атомы актиноидов гораздо чаще содержат по одному электрону на $6d$, чем лантаноиды на $5d$. Другим весьма важным следствием близости энергий $5f$ и $6d$ является то, что проявляемые актиноидами степени окисления отличаются большим разнообразием (см. табл. 14.4, б). Обращает на себя внимание то обстоятельство, что степень окисления $+3$ для них также доминирует, хотя для первых трех представителей серии (Th, Pa, U) она не является наиболее характерной, зато для первой половины серии весьма обычной становится степень окисления $+4$.

Химия U, Np, Pu, Am и Cm вследствие большого разнообразия проявляемых этими соединениями степеней окисления весьма многообразна и сложна. С другой стороны, наиболее тяжелые актиноиды изучены недостаточно, поскольку до настоящего времени их невозможно получить в количествах, достаточных для детального исследования.

Все актиноиды радиоактивны. Из них только Th, Pa и U встречаются в природе и были открыты раньше других. Остальные представители этого семейства были получены искусственным путем с помощью ядерных реакций. Так, изотоп кюрия ^{242}Cm был получен при бомбардировке плутония α -частицами в соответствии с ядерной реакцией, описываемой уравнением:

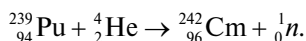


Таблица 14.5

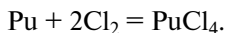
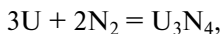
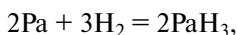
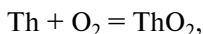
Некоторые свойства актиноидов

Порядковый номер	Название	Символ	Электронная конфигурация	Радиус, нм			Стандартный электродный потенциал $\text{An}^{3+}/\text{An}^0$, В
				An	An^{3+}	An^{4+}	
1	2	3	4	5	6	7	8
89	Актиний	Ac	$[\text{Rn}]6d^17s^2$	0,203	0,126	—	—2,60
90	Торий	Th	$[\text{Rn}]6d^27s^2$	0,180	0,108	0,095	—1,90
91	Протактиний	Pa	$[\text{Rn}]5f^26d^17s^2$	0,162	0,106	0,104	—

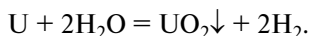
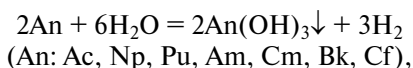
Окончание табл. 14.5

Порядковый номер	Название	Символ	Электронная конфигурация	Радиус, нм			Стандартный электродный потенциал $\text{An}^{3+}/\text{An}^0$, В
				An	An^{3+}	An^{4+}	
1	2	3	4	5	6	7	8
92	Уран	U	$[\text{Rn}]5f^3 6d^1 7s^2$	0,153	0,104	0,093	–1,78
93	Нептуний	Np	$[\text{Rn}]5f^4 6d^1 7s^2$	0,150	0,102	0,088	–1,82
94	Плутоний	Pu	$[\text{Rn}]5f^6 7s^2$	0,150	0,104	0,089	–2,03
95	Америций	Am	$[\text{Rn}]5f^7 7s^2$	0,184	0,100	0,099	–2,31
96	Кюрий	Cm	$[\text{Rn}]5f^7 6d^1 7s^2$	0,175	0,111	0,099	–2,69
97	Берклий	Bk	$[\text{Rn}]5f^9 7s^2$	–	0,110	0,097	–2,40
98	Калифорний	Cf	$[\text{Rn}]5f^{10} 7s^2$	0,169	0,109	0,096	–
99	Эйнштейний	Es	$[\text{Rn}]5f^{11} 7s^2$	–	0,098	0,085	–
100	Фермий	Fm	$[\text{Rn}]5f^{12} 7s^2$	–	0,097	0,084	–
101	Менделевий	Md	$[\text{Rn}]5f^{13} 7s^2$	–	0,096	0,084	–
102	Нобелий	No	$[\text{Rn}]5f^{14} 7s^2$	–	0,095	0,083	–
103	Лоуренсий	Lr	$[\text{Rn}]5f^{14} 6d^1 7s^2$	–	0,094	0,083	–

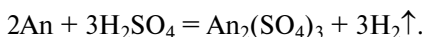
Простые вещества. Актиноиды представляют собой серебристо-белые металлы, обладающие высокой химической активностью. Они легко взаимодействуют со многими простыми веществами: водородом, кислородом, серой, галогенами и другими. Некоторые примеры, в которых учтены наиболее характерные степени окисления участвующих в реакциях актиноидов:



Большинство актиноидов взаимодействует с водой:



Как следует из табл. 14.5, актиноиды имеют достаточно отрицательные значения стандартного электродного потенциала пары $\text{An}^{3+}/\text{An}^0$, поэтому те из них, для которых наиболее характерна степень окисления +3 или +4, легко взаимодействуют с кислотами (HCl , H_2SO_4), образуя соответствующие соли An (III) или An (IV):

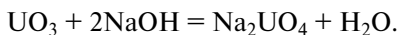
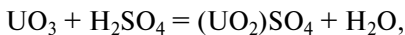


Наиболее активными из актиноидов разбавленная азотная кислота восстанавливается до N_2O :



Щелочи на актиноиды не действуют.

Соединения актиноидов. Оксиды An_2O_3 и AnO_2 отличаются высокой термической устойчивостью, не взаимодействуют с водой. Им присущи основные свойства. Для урана наиболее характерны оксиды UO_2 , U_3O_8 (последний представляет собой смешанный оксид, где уран имеет степень окисления +5 и +6, т. е. $\text{U}^{\text{V}}\text{U}_2^{\text{VI}}\text{O}_8$) и UO_3 . Последний оксид проявляет амфотерные свойства:



В водных растворах наиболее устойчивы соединения U (VI), причем уран может входить как в состав сложных катионов, так и в состав анионов. Наиболее характерными формами здесь являются UO_2^{2+} — катион диоксоурана (VI), UO_4^{2-} — уранат-ион и $\text{U}_2\text{O}_7^{2-}$ — диуранат-ион.

Гидроксиды $\text{An}(\text{OH})_3$ и $\text{An}(\text{OH})_4$, характерные для актиния и тория, представляют собой нерастворимые в воде основания, взаимодействующие с кислотами, но не растворяющиеся в щелочах. Все они являются соединениями неопределенного состава, а вышеприведенные формулы носят условный характер.

Степень окисления +5 наиболее характерна для протактиния и нептуния и в меньшей степени для некоторых других актиноидов (Pu, Am, Cm). Соединения An (V) в окислительно-восстановительных реакциях преимущественно проявляют окислительные свойства.

Все актиноиды образуют галогениды, устойчивость которых убывает от фторидов к иодидам.

Применение. Применение актиноидов связано, в основном, с их радиоактивностью. Изотопы ^{239}Pu , ^{235}U и ^{252}Cf используются как ядерное горючее для атомных электростанций. Другие изотопы могут применяться в качестве автономных источников энергии. Например, ^{238}Pu , имеющий период полураспада 90 лет, выделяет при своем спонтанном радиоактивном распаде достаточно много энергии, но в то же время может использоваться в течение длительного времени.

Некоторые соединения актиноидов находят применение в химической промышленности в качестве катализаторов. Таковы, например, оксиды актиния и тория, а также карбид урана.

В стекольной промышленности некоторые соединения урана служат как добавки для придания стеклу различной окраски (желтой, зеленой).

Глава 15

ОСНОВЫ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

15.1. Общие представления об органических соединениях

К органическим соединениям относятся такие соединения углерода, атомы которого связаны с атомами других элементов ковалентными, преимущественно малополярными связями. В природе эти соединения встречаются почти исключительно в организмах растений и животных и являются продуктами жизнедеятельности или распада этих организмов.

Органические соединения имеют ряд характерных признаков и свойств, которые составляют предмет изучения для отдельной области химии — *органической химии*. Эти отличия соединений углерода связаны с особенностями свойств углерода.

1. В Периодической системе элементов Д.И. Менделеева углерод расположен между типичными металлами и неметаллами, проявляет валентность, равную 4, и может соединяться со многими элементами.

2. Его атомы способны соединяться друг с другом, образуя прочные, иногда весьма длинные цепи: линейные, разветвленные или имеющие форму колец; связь между атомами углерода в этих цепях может быть одинарной, двойной и тройной.

3. В типичных химических превращениях «углеродный скелет» органической молекулы обычно не нарушается: в реакциях

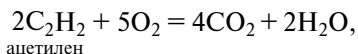
принимают участие периферийные группы, называемые *функциональными*, или атомы, связанные кратными связями.

4. Молекулы органических соединений при одном и том же составе и одинаковых молекулярных массах могут иметь различную структуру и совершенно различные свойства. Это явление, наиболее характерное для органических соединений, называют *изомерией*. Например, формуле C_4H_8O отвечает 21 органическое вещество, а формуле $C_6H_{12}O$ — 80 различных органических веществ — *изомеров*. Именно явлением изомерии объясняется существование громадного числа органических соединений.

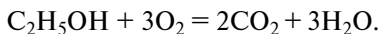
5. Несмотря на огромное разнообразие органических соединений они состоят из небольшого числа элементов. В состав органических веществ всегда входят углерод и водород, часто — кислород и азот, реже — фосфор, сера, галогены; в отдельных случаях в их состав входят магний, железо и некоторые другие металлы.

6. Для углерода не характерны соединения с ионными связями. В подавляющем большинстве органических молекул имеют место ковалентные связи и потому органические вещества, как правило, являются неэлектролитами и не диссоциируют в растворах. Реакции между ними протекают в молекулярной форме и сравнительно медленно.

7. Органическим веществам свойственны сравнительно невысокие — порядка 100–200, реже 350–400 °C — температуры плавления, горючесть и способность к глубоким структурным изменениям при повышении температуры. В присутствии кислорода воздуха подавляющее большинство органических соединений полностью сгорает, образуя диоксид углерода и воду:



ацетилен



этиловый спирт

При нагревании без доступа воздуха и в отсутствие других окислителей органические соединения вследствие структурной перестройки образуют новые вещества с другими свойствами, а при нагревании до 400–600 °C разлагаются и обугливаются.

В земной биосфере органические вещества играют первостепенную роль. Они участвуют во всех процессах, протека-

ющих в растительных и животных организмах либо в качестве исходных веществ или продуктов биохимических реакций, либо в качестве инициаторов, биологических катализаторов и регуляторов этих процессов. К последней группе органических веществ относятся ферменты, гормоны, витамины и т. п.

15.2. Основы теории строения органических соединений

В 60-е гг. XIX столетия русским химиком-органиком А.М. Бутлеровым была предложена теория химического строения, которая объяснила особенности химической природы органических соединений и причины их многообразия. Обогащенная современными представлениями о природе химической связи, пространственной структуре молекул и характере взаимного влияния атомов в молекуле, эта теория составляет теоретический фундамент органической химии и в наши дни.

В ее основе лежит представление о том, что свойства органических соединений определяются не только их качественным и количественным составом, но и строением их молекул, т. е. порядком соединения атомов в молекуле и их взаимным влиянием. Поскольку основной «скелет» органических молекул образуют атомы углерода, все особенности органических соединений обусловлены, прежде всего, свойствами этого элемента.

В подавляющем большинстве своих соединений углерод проявляет валентность, равную четырем, причем все четыре ковалентные связи углерода образуются за счет гибридных sp^3 -орбиталей, углы между которыми одинаковы и составляют $109^\circ 28'$. Поэтому в простейшем органическом соединении, которым является углеводород *метан* (CH_4), атом углерода расположен в центре правильной четырехгранной пирамиды — *тетраэдра*, а четыре соединенных с ним атома водорода — в вершинах тетраэдра. В более сложных органических соединениях атомы углерода образуют устойчивые длинные цепи, содержащие до ста и более атомов углерода. При увеличении длины углеродной цепи на один атом углерода образуется новое соединение, состав которого отличается от состава предшествующего соединения на одну группу CH_2 : CH_4 — метан; C_2H_6 — этан; C_3H_8 — пропан и т. д.

Такие соединения, различающиеся по составу и свойствам, но сохраняющие общие характерные черты, называют *гомологами*; они составляют ряды однотипных соединений, или

гомологические ряды. Каждый член гомологического ряда отличается от предыдущего члена на группу CH_2 , называемую *гомологической разностью*.

При одном и том же числе атомов углерода в молекуле возможно образование как соединений с незамкнутой, открытой формой углеродных цепей (*ациклические соединения*), так и соединений, молекулы которых содержат замкнутые углеродные кольца (*циклические соединения*), что еще больше увеличивает многообразие органических соединений. Валентности атомов углерода, не использованные на взаимные связи, служат для присоединения к углеродной цепи других атомов и групп.

Связь между атомами углерода может осуществляться за счет одной пары обобщенных электронов (простая или одинарная связь) или за счет двух или трех пар электронов (кратная связь — двойная или тройная). Соединения, в которых атомы углерода связаны одинарными связями, называют *предельными*, или *насыщенными* (*алканы*). Их простейшим представителем (после метана) является углеводород этан (рис. 15.1, а).

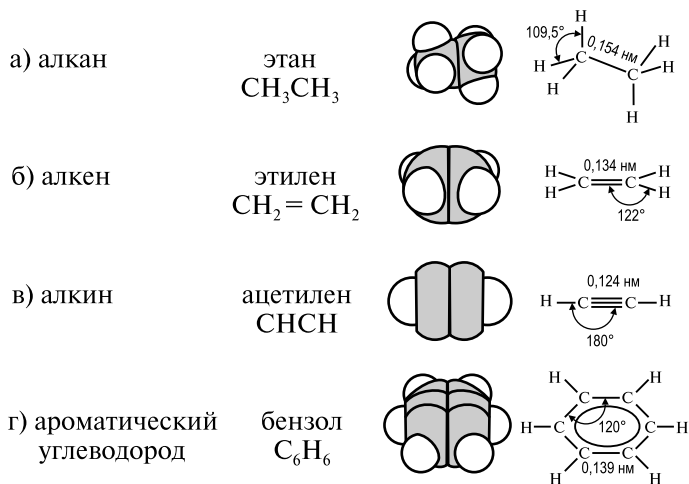


Рис. 15.1. Геометрические структуры и молекулярные формулы простейших представителей основных классов углеводородов

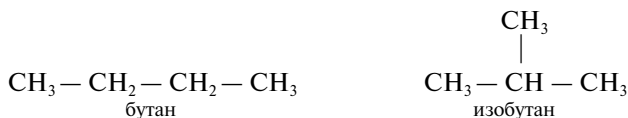
В молекуле этана два гибридизованных электронных облака перекрываются по прямой, соединяющей центры атомов углерода, и образуют σ -связь. Все шесть связей $C-H$, образующиеся перекрыванием sp^3 -электронных облаков атомов углерода и $1s$ -электронных облаков атомов водорода, также являются σ -связями.

Соединения, в которых атомы углерода связаны кратными связями, называют *непредельными*, или *ненасыщенными* (*алкенами* — при наличии в молекуле двойной связи и *алкинами*, если атомы углерода связаны тройной связью). Простейшим соединением с двойной связью является углеводород *этилен* (рис. 15.1, б), а простейшим соединением с тройной связью — *ацетилен* (рис. 15.1, в).

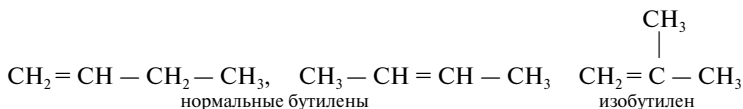
В молекулах некоторых циклических углеводородов двойные связи сопрягаются, образуя единое π -электронное облако над плоской кольцевой структурой (рис. 15.1, г). Такие углеводороды относят к *ароматическим*.

Теория химического строения А.М. Бутлерова объяснила и явление изомерии органических соединений.

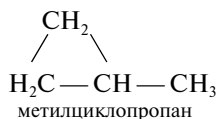
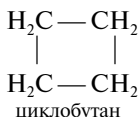
Прежде всего, органические соединения одного и того же состава могут иметь неразветвленные и разветвленные углеродные цепи. Так, состав C_4H_{10} могут иметь два предельных углеводорода — бутаны — с различным строением углеродной цепи. Один — так называемый бутан нормального строения, с неразветвленной цепью, другой с разветвленной цепью — бутан изостроения, или изобутан:



Состав C_4H_8 имеют три непредельных углеводорода — бутилены: два нормального строения, различающиеся расположением двойной связи, и один с разветвленной углеродной цепью — изобутилен:



Кроме приведенных выше непредельных соединений с открытой цепью, состав C_4H_8 имеют два предельных циклических углеводорода:



Разумеется, с возрастанием числа атомов углерода в «скелете» органического соединения, а также с включением в его состав какого-либо третьего элемента, например кислорода, число возможных изомеров резко возрастает.

Изомерия органических соединений может быть обусловлена не только различным порядком соединения атомов в молекуле, но и различным расположением атомов или их групп в пространстве (*пространственная изомерия*, или *стереоизомерия*).

Как упоминалось выше (см. рис. 15.1, б), атомы углерода, соединенные двойной связью $C = C$, лежат в одной плоскости с четырьмя связями, соединяющими их с другими атомами. Если с каждым из атомов углерода при двойной связи соединены различные атомы и группы, возможна так называемая *геометрическая*, или *цис-транс-изомерия*. Так, в молекуле дихлорэтилена $CHCl = CHCl$ атомы хлора могут быть расположены в пространстве по одну сторону двойной связи (*цис-изомер*) и по разные стороны от нее (*транс-изомер*), причем *цис-* и *транс-изомеры* значительно отличаются друг от друга по физическим и химическим свойствам.

Краеугольным камнем теории строения является высказанное А.М. Бутлеровым и развитое его учениками положение о взаимном влиянии атомов, входящих в молекулу органического соединения. Бутлеров убедительно показал, что химизм поведения того или иного атома определяется не только его природой, но и положением в молекуле. Наибольшее взаимное влияние проявляют атомы, непосредственно связанные друг с другом в молекуле органического вещества.

15.3. Классификация веществ и номенклатура органических соединений

На рисунке 15.2 приведена классификация веществ.

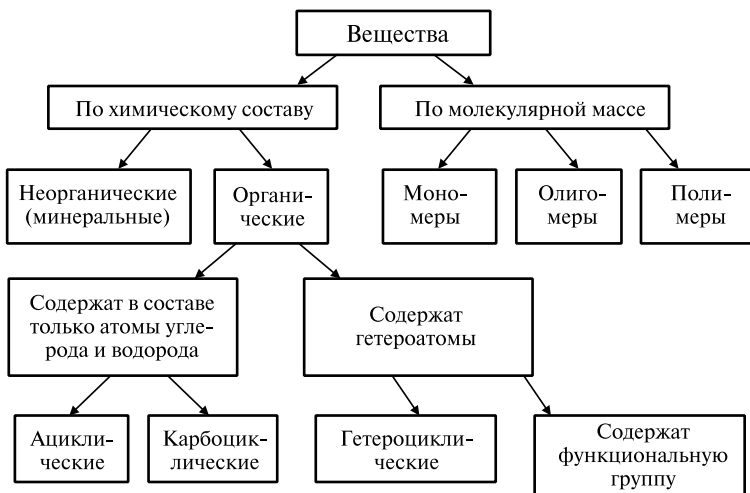


Рис. 15.2. Классификация веществ

Названия органических соединений могут быть *тривиальными* (сложившиеся в силу исторических причин) и *рациональными* (*систематические*), разработанные Международным союзом теоретической и прикладной химии (IUPAC). Наиболее часто употребляется рациональная номенклатура. В название соединений положена родоначальная структура (главная цепь ациклической молекулы, карбоциклическая или гетероциклическая системы).

Характеристические группы и заместители обозначаются суффиксами и префиксами в порядке убывания старшинства: — COOH; — CON; — C = O; — OH; — NH₂.

В название включают обозначение двойной и тройной связи, которое идет сразу после корня. Атомы родоначальной структуры нумеруют, начиная с того конца углеродной цепи, к которому ближе расположена старшая характеристическая группа. Названия первых четырех углеводородов с нормальной цепью имеют эмпирические названия: CH₄ — метан; C₂H₆ — этан, C₃H₈ — пропан; C₄H₁₀ — бутан. Далее названия углеводородов образуются из греческих и латинских (нонан) числительных добавлением суффикса **-ан**: C₅H₁₂ — пентан; C₆H₁₄ — гексан; C₇H₁₆ — гептан; C₈H₁₈ — октан; C₉H₂₀ — нонан; C₁₀H₂₂ — декан; C₁₁H₂₄ — ундекан; C₁₂H₂₆ — додекан;

$C_{13}H_{28}$ — тридекан; $C_{14}H_{30}$ — тетрадекан; $C_{15}H_{32}$ — пентадекан; $C_{16}H_{34}$ — гексадекан (цетан).

Начиная с бутана, алканы могут иметь изомеры. Названия радикалов в изомерах соответствуют названиям предельных углеводородов с заменой суффикса *-ан* на *-ил*: CH_3 — метил; C_2H_5 — этил; C_3H_7 — пропил и т. д. Количества радикалов обозначаются: 1 — один (обычно не называется), 2 — два, 3 — три, 4 — тетра, 5 — пента и т. д.

Названия изомеров с разветвленной цепью образуются следующим образом. За основу принимается название углеводорода, которому соответствует самая длинная цепь. Эта цепь нумеруется, начиная с того конца, к которому ближе радикал — заместитель. В названии вещества цифрой показывают место радикала-заместителя и называют заместитель, а затем называют углеводород, которому отвечает главная цепь.

Названия алкенов и алкинов строятся аналогично алканам, только вместо суффикса *-ан* ставят *-ен* или *-ин* соответственно. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому кратная связь ближе.

Названия циклоалканов образуют добавлением к соответствующему алкану приставки **цикло-**.

Основой названия ароматических углеводородов с небольшим числом заместителей является слово «бензол».

Номенклатура спиртов строится на основе предельных углеводородов с добавлением суффикса *-ол*.

Номенклатура альдегидов построена на основе алканов с добавлением суффикса *-аль*.

В названиях кетонов присутствует слово «кетон» (или используют тривиальные названия).

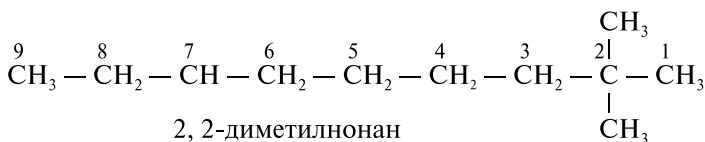
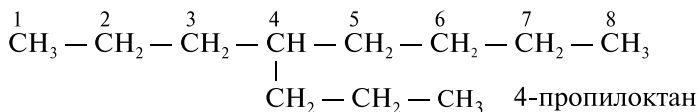
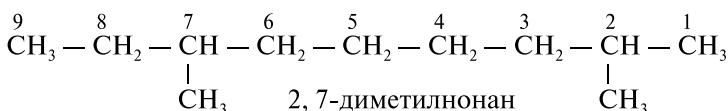
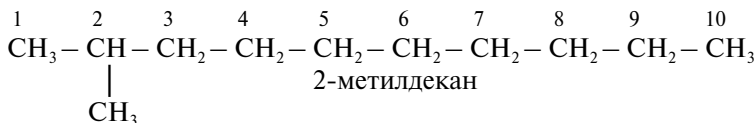
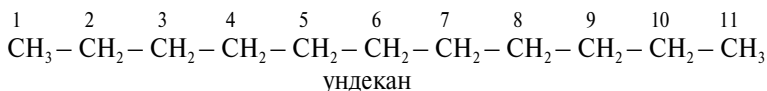
Номенклатура карбоновых кислот построена на основе алканов с добавлением окончания *-овая* и слова «кислота». В названиях аминокислот указывают приставку **амино-** и окончание *-овая кислота* для соответствующего алкана (или используют тривиальные названия). Иногда атомы углерода обозначают с помощью букв греческого алфавита, начиная со следующего за карбоксильной группой атома углерода.

15.4. Основные классы органических соединений

15.4.1. Ациклические углеводороды

Алканы. Углеводороды ряда алканов имеют в молекулах только простые связи между атомами углерода, их называют

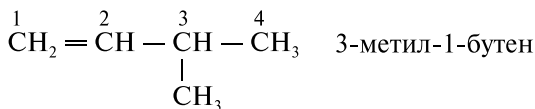
предельными (насыщенными). Общая формула C_nH_{2n+2} . В качестве примера назовем некоторые изомеры с общей формулой $C_{11}H_{24}$.



Превращения предельных углеводородов имеют место либо в результате разрыва углеродной цепи, либо за счет отрыва атомов водорода с последующим замещением их другими атомами или группами.

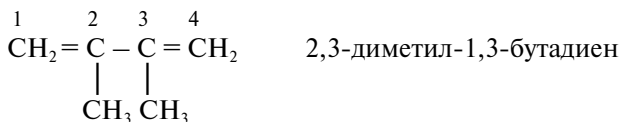
Алкены — ациклические углеводороды, которые содержат одну двойную связь между атомами углерода. Их общая формула C_nH_{2n} .

Как указывалось ранее, названия алкенов строятся аналогично алканам, только вместо суффикса *-ан* ставят **-ен**. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому кратная связь ближе:



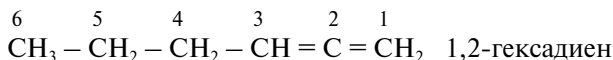
Химические превращения алкенов связаны с реакциями присоединения (в основном по механизму электрофильного присоединения), окисления, полимеризации.

Алкадиены — ациклические углеводороды, которые содержат в молекуле две двойные связи между атомами углерода. Их общая формула C_nH_{2n-2} :

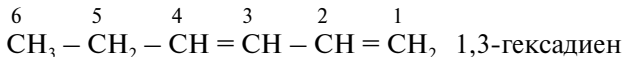


В зависимости от взаимного расположения двойных связей диеновые углеводороды бывают:

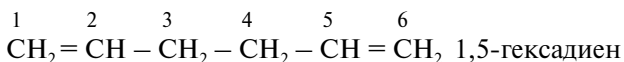
а) с *кумулярованными* (примыкающими к одному атому углерода) двойными связями:



б) с *сопряженными* (конъюгированными) двойными связями:



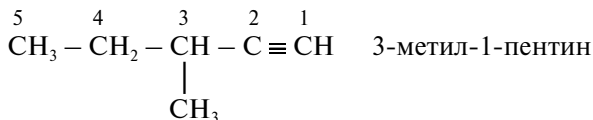
в) с *изолированными* двойными связями:



Алкадиены вступают в реакции присоединения и полимеризации. Наиболее важные для промышленности представители: $CH_2 = CH - CH = CH_2$ — бутадиен-1,3 (дивинил), $CH_2 = C(CH_3) - CH = CH_2$ — 2-метилбутадиен-1,3 (изопрен).

Алкины — ациклические углеводороды, содержащие одну тройную связь между атомами углерода. Их общая формула C_nH_{2n-2} .

Названия алкинов строятся аналогично алканам, только вместо суффикса *-ан* ставят *-ин*. Нумерацию цепи начинают с того конца, к которому кратная связь ближе:



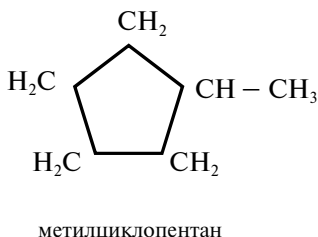
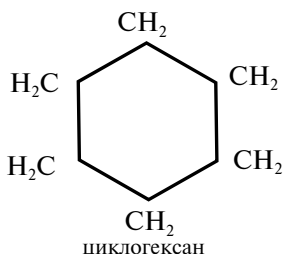
Алкены вступают в реакции присоединения (в основном электрофильного присоединения), тримеризации, димеризации, окисления.

15.4.2. Карбоциклические углеводороды

Карбоциклическими называют вещества, молекулы которых содержат замкнутую цепь атомов углерода (цикл).

Циклоалканы — циклические углеводороды, которые не содержат в молекуле кратных связей. Их общая формула C_nH_{2n} .

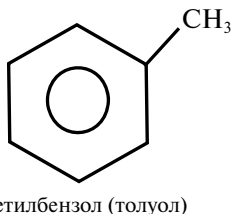
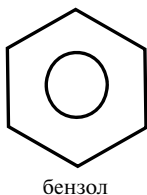
Алканы циклического строения впервые были открыты в бакинской нефти и названы **нафтенами**. Наиболее устойчивы пяти- и шестичленные циклы. Названия циклоалканов образуют добавлением к соответствующему алкану приставки цикло-.



Простейшие циклоалканы — циклопропан, циклобутан и их гомологи неустойчивы.

Циклоалканы вступают в реакции присоединения (которые сопровождаются раскрытием цикла) и замещения.

Ароматические — производные бензола (C_6H_6). Их общая формула C_nH_{2n-6} .



Для бензола C_6H_6 и его гомологов характерны реакции замещения, присоединения. Один из наиболее значимых

в промышленности представителей этого класса углеводов — *винилбензол* (стирол) $C_6H_5 - CH=CH_2$.

15.4.3. Гетероциклические соединения

К *гетероциклическим* относятся вещества, в молекулах которых гетероатомы включены в замкнутую цепь.

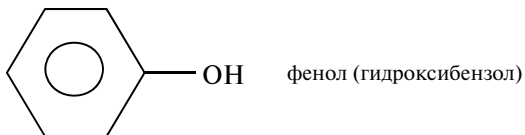
15.4.4. Соединения, содержащие функциональную группу

Функциональная группа — группа атомов, которая определяет наиболее характерные химические свойства вещества и, соответственно, принадлежность к определенному классу соединений. Рассмотрим некоторые из них.

Кислородсодержащие соединения

Спирты — органические вещества, в молекулах которых углеводородный радикал связан с гидроксогруппой $-OH$. Спирты, содержащие одну группу $-OH$, называются *одноатомными*.

Номенклатура спиртов строится на основе предельных углеводов с добавлением суффикса **-ол**: CH_3OH — метанол (метилвый спирт), C_2H_5OH — этанол (этиловый спирт), $CH_3CH_2CH_2OH$ — пропанол-1 (пропиловый спирт), $CH_3CH_2(OH)CH_3$ — пропанол-2 (изопропиловый спирт). Для спирта, содержащего ароматическое кольцо, используют тривальное название:



Спирты могут содержать две группы $-OH$ (*двухатомные*, гликоли). Представители двухатомных спиртов:

$HO - CH_2 - CH_2 - OH$ — этандиол-1, 2 (этиленгликоль),

$HO - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ — пропандиол-1, 3.

Известны спирты, содержащие три группы $-OH$ (*трехатомные*), простейший представитель:

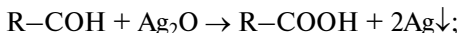
$-CH_2(OH) - CH(OH) - CH_2(OH)$ — пропантриол-1, 2, 3 (глицерин).

Альдегиды — органические вещества, в молекулах которых имеется альдегидная группировка $-COH$. Номенклатура построена на основе алканов с добавлением суффикса **-аль**:

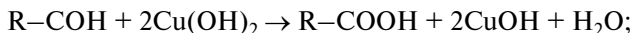
НСОН — метаналь (формальдегид, муравьиный альдегид), $\text{СН}_3\text{СОН}$ — этаналь (уксусный альдегид).

Качественные реакции на альдегиды:

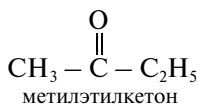
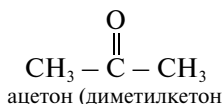
а) реакция «серебряного зеркала» (с аммиачным раствором оксида серебра (I):



б) взаимодействие с гидроксидом меди (II), в результате голубой осадок гидроксида меди (II) изменяет окраску на желтую: образуется гидроксид меди (I), а затем — на красную (оксид меди (I):



Кетоны — органические вещества, в молекулах которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами. В названиях этих соединений присутствует слово «кетон» (или используют тривиальные названия):



Карбоновые кислоты — вещества, содержащие в молекулах одну или несколько карбоксильных групп $-\text{СООН}$. Номенклатура карбоновых кислот построена на основе алканов с добавлением окончания **-овая** и слова «**кислота**»: НСООН — метановая (муравьиная) кислота, $\text{СН}_3\text{СООН}$ — этановая (уксусная) кислота.

В зависимости от природы углеводородного радикала карбоновые кислоты бывают *предельные, непредельные, ароматические*. Например, предельные $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{СООН}$ — пальмитиновая и $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{СООН}$ — стеариновая; непредельная $\text{СН}_3 - (\text{СН}_2)_7 - \text{СН} = \text{СН} - (\text{СН}_2)_7 - \text{СООН}$ — олеиновая кислота. Высшие карбоновые кислоты (пальмитиновая, олеиновая и др.) называются *жирными*.

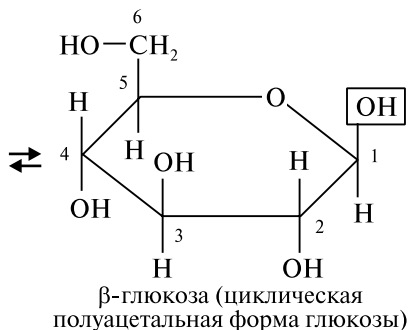
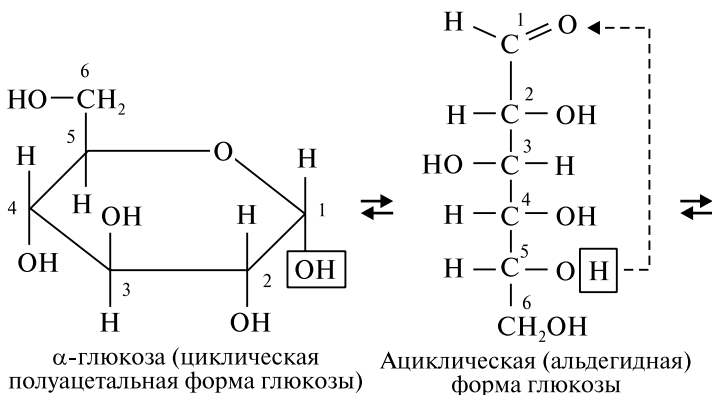
Жиры — это сложные эфиры глицерина и жирных кислот. Жиры по происхождению делятся на животные и растительные.

Животные жиры обычно твердые или полужидкие (рыбий жир).

Растительные жиры называют маслами. Обычно они жидкие (твердые растительные жиры — масло какао, кокосовое масло).

Жидкие жиры содержат остатки непредельных жирных кислот.

Углеводы — органические вещества, молекулы которых состоят из атомов углерода, водорода и кислорода. Обычно их общая формула $C_n(H_2O)_m$. К углеводам относят глюкозу $C_6H_{12}O_6$, которая существует в двух структурных формах:



Азотсодержащие соединения

Амины — органические производные аммиака, в молекулах которых один, два или три атома водорода замещены углеводородным остатком.

Выделяют три типа аминов:

- $\text{CH}_3 - \text{NH}_2$ — метиламин (*первичный* амин);
- $\text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_3$ — диметиламин (*вторичный* амин);
- $\text{CH}_3 - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CH}_3$ — триметиламин (*третичный* амин).

Аминокислоты — гетерофункциональные соединения, которые обязательно содержат две функциональные группы: аминогруппу $-\text{NH}_2$ и карбоксильную группу $-\text{COOH}$, связанные с углеводородным радикалом. В названиях этих соединений указывают приставку **амино-** и окончание **-овая кислота** для соответствующего алкана (или используют тривиальные названия):



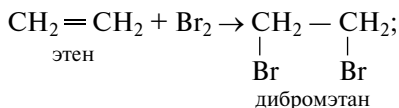
В биосинтезе белка, происходящем в живых организмах, участвуют 20 α -аминокислот. Для них чаще применяют тривиальные названия.

15.5. Основные типы химических реакций в органической химии

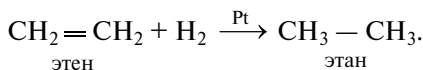
В зависимости от результата реакций с участием органических веществ можно выделить следующие типы химических реакций.

1. Реакции присоединения:

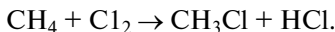
а) реакция галогенирования:



б) реакция гидрирования:



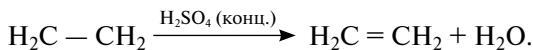
2. Реакции замещения:



метан

хлорометан

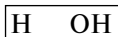
3. Реакции отщепления:



|

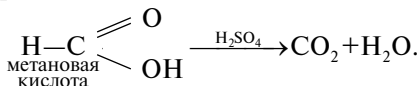
|

этен

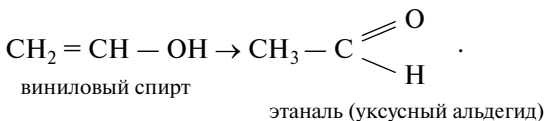


этанол

4. Реакции разложения:

метановая
кислота

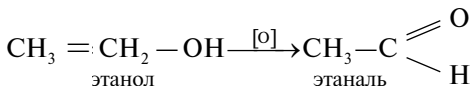
5. Перегруппировки:



виниловый спирт

этаналь (уксусный альдегид)

6. Реакции окисления:

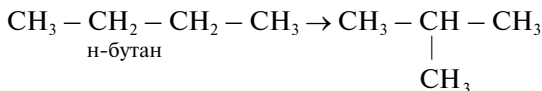


этанол

этаналь

Действие реагента в схеме обозначено символически [O].

7. Реакции изомеризации:

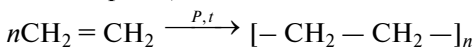


н-бутан

CH₃

2-метилпропан (изобутан)

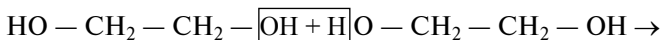
8. Реакции полимеризации:



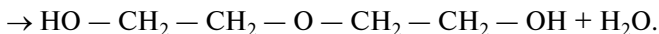
этен (этилен)

полиэтилен

9. Реакции конденсации и поликонденсации:

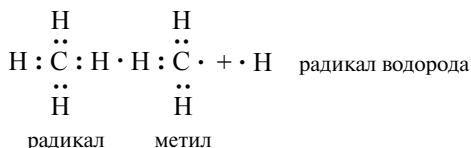


этандиол (этиленгликоль)

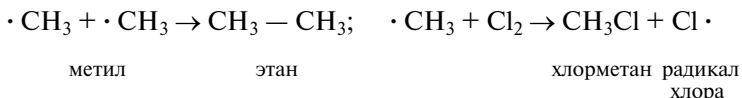


Данная классификация реакций с участием органических веществ основана на различных механизмах их протекания.

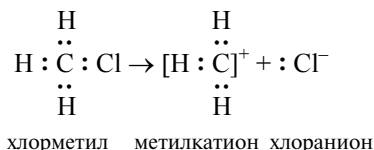
1. Радикальные, или гомолитические, реакции, протекают с образованием радикалов:



Радикалы очень реакционноспособные частицы, они реагируют между собой и с другими молекулами:



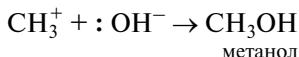
2. Ионные или гетеролитические реакции. Протекают с образованием катионов и анионов.



Образующиеся в результате реакции катионы реагируют с нуклеофильными частицами («любящими ядра»).

Нуклеофильная частица имеет электронную пару на внешнем энергетическом уровне, в ходе химической реакции играет роль донора.

Нуклеофильными частицами являются молекулы H_2O , NH_3 , ионы OH^- , Cl^- .

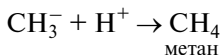


- механизм реакции — донорно-акцепторный;
- CH_3^+ — акцептор (электрофил) — предоставляет орбиталь;
- $: \text{OH}^-$ — донор (нуклеофил) — предоставляет электронную пару.

Если разрыв молекулы происходит с образованием органических анионов, например CH_3^+ , то анионы взаимодействуют с электрофильными («любящими электроны») частицами.

Электрофильная частица имеет свободный внешний энергетический уровень (незаполненный), в ходе реакции играет роль акцептора.

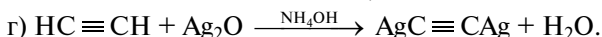
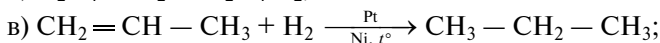
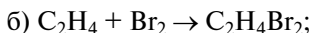
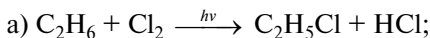
К ним относятся, например, катионы металлов или водорода. Механизм реакции



- также донорно-акцепторный;
- CH_3^- — донор (нуклеофил);
- H^+ — акцептор (электрофил).

Пример.

Какие из следующих реакций относятся к реакциям присоединения:



Решение.

Реакция (а) — предельного углеводорода этана и Cl_2 — реакция замещения. Атом водорода замещается на атом хлора.

Реакция (г) — также реакция замещения — атомы водорода замещаются на атомы серебра с образованием ацетиленида серебра.

Реакции (б) и (в) — реакции присоединения: (б) — бромирование этилена, (в) — гидрирование пропена. В обоих случаях идет присоединение по месту разрыва π -связи. *Ответ:* б; в.

15.6. Олигомеры

Олигомеры — члены гомологических рядов, которые занимают по размеру молекул область между мономерами и высокомолекулярными соединениями. Верхний предел молекулярных масс олигомеров зависит от их химической природы; он соответствует тому значению, при котором начинают проявляться высокоэластические деформации, вынужденная высокоэластичность и другие свойства, характерные для высокомолекулярных веществ. Полярные олигомеры охватывают более широкий интервал молекулярных масс (до $\sim 1,5 \cdot 10^4$), чем неполярные (до $\sim 5 \cdot 10^3$).

Большинство методов синтеза олигомеров основано на реакциях ограничения роста макромолекул в процессах полимеризации и поликонденсации. Кроме того, олигомеры получают деструкцией высокомолекулярных полимеров, а также ступенчатым синтезом с выделением продуктов реакции на каждой стадии. В последнем случае образуются монодисперсные олигомеры.

Пенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров (НФФО) представляют собой ячеистые газонаполненные полимерные материалы с кажущейся плотностью 70–700 кг/м³ и применяются для получения теплоизоляционных, электроизоляционных, композиционных материалов и изделий конструкционного назначения, а также для изделий, работающих при повышенных температурах. В научно-технической литературе пенопласты на основе новолачных или резольных фенолоформальдегидных олигомеров называют *пенофенопластами* (ПФП). Пенофенопласты на основе новолачных фенолоформальдегидных олигомеров имеют аббревиатуру ПФПН.

Пенопласты на основе НФФО получают вспениванием и отверждением порошковых, гранулированных, таблетированных, пленочных или шприцованных композиций — полуфабрикатов путем их термообработки в закрытых формах. Такие полуфабрикаты готовы к применению, они способны длительно храниться без изменения технологических свойств — от 6 месяцев до 1 года и более.

Отличительной особенностью пенопластов на основе НФФО является то, что они имеют повышенную жесткость, термостойкость и огнестойкость. Важным их свойством является формостабильность, т. е. способность сохранять размеры или незначительную усадку при длительном воздействии повышенных температур. В качестве их недостатков отмечают повышенную вязкость расплавов композиций при формовании.

Из большого числа реакционноспособных олигомеров следует упомянуть полиэфирные, эпоксидные, фенолоальдегидные, алкидные смолы и другие. Они широко применяются в производстве слоистых пластиков, пенопластов, лаков, клеев, компаундов и т. д. Олигоолефины используют в качестве моторных топлив, смазочных масел, для гидрофобизации бумаги, как компоненты полировальных паст (синтетического

воска). Олигомеры фторзамещенных применяют как высококипящие масла, теплоносители, жидкости для гидроприводов. Олигомеры на основе окисей олефинов нашли широкое применение как поверхностно-активные вещества. Олигомеры играют немаловажную роль и в природе, например, антибиотики — циклоолигопептиды и т. д.

15.7. Полимеры

Одной из главных задач химии является синтез полимеров, особенно выступающих как стратегическое сырьё (каучук, искусственное волокно), получение синтетического топлива.

Полимеры (от греч. *polymeres* — состоящий из многих частей, многообразный) — химические соединения с высокой молекулярной массой (от нескольких тысяч до многих миллионов), молекулы которых (макромолекулы) состоят из большого числа повторяющихся группировок (*мономерных звеньев*). Атомы, входящие в состав макромолекул, соединены друг с другом силами главных и (или) координационных валентностей.

Классификация. По происхождению полимеры делятся на *природные (биополимеры)*, например белки, нуклеиновые кислоты, смолы природные, и *синтетические*, например полиэтилен, полипропилен, фенолоформальдегидные смолы. Атомы или атомные группы могут располагаться в макромолекуле в виде *открытой цепи* или вытянутой в линию последовательности циклов (линейные полимеры, например натуральный каучук), *цепи с разветвлением* (разветвленные полимеры, например амилопектин), *трёхмерной сетки* (сшитые полимеры, например отверждённые эпоксидные смолы).

Полимеры, молекулы которых состоят из одинаковых мономерных звеньев, называются *гомополимерами*. Это, например, поливинилхлорид, поликапроамид, целлюлоза.

Макромолекулы одного и того же химического состава могут быть построены из звеньев различной пространственной конфигурации. Если макромолекулы состоят из одинаковых стереоизомеров или из различных стереоизомеров, чередующихся в цепи в определённой периодичности, полимеры называются *стереорегулярными*.

Полимеры, макромолекулы которых содержат несколько типов мономерных звеньев, называются *сополимерами*.

Линейные полимеры обладают специфическим комплексом физико-химических и механических свойств. Важнейшие из этих свойств: способность образовывать высокопрочные анизотропные высокоориентированные волокна и плёнки; способность к большим, длительно развивающимся обратимым деформациям; способность в высокоэластическом состоянии набухать перед растворением; высокая вязкость растворов. Этот комплекс свойств обусловлен высокой молекулярной массой, цепным строением, а также гибкостью макромолекул. При переходе от линейных цепей к разветвленным, редким трёхмерным сеткам и, наконец, к густым сетчатым структурам этот комплекс свойств становится всё менее выраженным. Сильно сшитые полимеры нерастворимы, неплавки и неспособны к высокоэластическим деформациям.

Полимеры могут существовать в кристаллическом и аморфном состояниях. Необходимое условие кристаллизации — регулярность достаточно длинных участков макромолекулы. В кристаллических полимерах возможно возникновение разнообразных надмолекулярных структур (фибрилл, сферолитов, монокристаллов и др.), тип которых во многом определяет свойства полимерного материала. Надмолекулярные структуры в незакристаллизованных (аморфных) полимерах менее выражены, чем в кристаллических.

Незакристаллизованные полимеры могут находиться в трёх физических состояниях: стеклообразном, высокоэластическом и вязкотекучем. Полимеры с низкой (ниже комнатной) температурой перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние называются *эластомерами*, с высокой — *пластиками*. В зависимости от химического состава, строения и взаимного расположения макромолекул свойства полимеров могут меняться в очень широких пределах. Так, 1, 4-*цис*-полибутадиен, построенный из гибких углеводородных цепей, при температуре около 20 °С — эластичный материал, который при температуре –60 °С переходит в стеклообразное состояние; полиметилметакрилат, построенный из более жёстких цепей, при температуре около 20 °С — твёрдый стеклообразный продукт, переходящий в высокоэластическое состояние лишь при 100 °С. Целлюлоза — полимер с очень жёсткими цепями, соединёнными межмолекулярными водородными связями, вообще не может существовать в высокоэластическом состоянии до температуры её разложения.

Большие различия в свойствах полимеров могут наблюдаться даже в том случае, если различия в строении макромолекул на первый взгляд и невелики. Так, стереорегулярный *полистирол* — кристаллическое вещество с температурой плавления около 235 °С, а нестереорегулярный (атактический) вообще не способен кристаллизоваться и размягчается при температуре около 80 °С.

Полимеры могут вступать в следующие основные типы реакций: образование химических связей между макромолекулами («сшивание»), например при вулканизации каучуков, дублении кожи; распад макромолекул на отдельные, более короткие фрагменты (деструкция полимеров); реакции боковых функциональных групп полимеров с низкомолекулярными веществами, не затрагивающие основную цепь (*полимераналогичные превращения*); внутримолекулярные реакции, протекающие между функциональными группами одной макромолекулы, например внутримолекулярная циклизация. *Сшивание* часто протекает одновременно с деструкцией. Примером полимераналогичных превращений может служить омыление поливинилацетата, приводящее к образованию поливинилового спирта. Скорость реакций полимеров с низкомолекулярными веществами часто лимитируется скоростью диффузии последних в фазу полимера. Наиболее явно это проявляется в случае сшитых полимеров. Скорость взаимодействия макромолекул с низкомолекулярными веществами часто существенно зависит от природы и расположения соседних звеньев относительно реагирующего звена. Это же относится и к внутримолекулярным реакциям между функциональными группами, принадлежащими одной цепи.

Некоторые свойства полимеров, например растворимость, способность к вязкому течению, стабильность, очень чувствительны к действию небольших количеств примесей или добавок, реагирующих с макромолекулами. Так, чтобы превратить линейный полимер из растворимого в полностью нерастворимый, достаточно образовать на одну макромолекулу 1–2 поперечные связи.

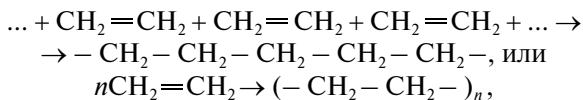
Важнейшие характеристики полимеров — химический состав, молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение, степень разветвленности и гибкости макромолекул, стереорегулярность и другие характеристики. Свойства полимеров существенно зависят от этих характеристик.

Получение. Природные полимеры образуются в процессе биосинтеза в клетках живых организмов. С помощью экстракции, фракционного осаждения и других методов они могут быть выделены из растительного и животного сырья. Синтетические полимеры получают полимеризацией и поликонденсацией.

Органические полимеры образуются из молекул органических веществ, содержащих двойные или тройные связи и способных к реакциям присоединения. Для таких углеводов характерна способность под действием различных катализаторов, света, ультрафиолетовых лучей, а иногда и самопроизвольно соединяться между собой, образуя высокомолекулярные соединения.

Полимеризацией называется химическая реакция образования высокомолекулярных органических соединений из низкомолекулярных (мономеров), причем образующиеся молекулы полимеров (макромолекулы), имея тот же элементарный состав, характеризуются молекулярной массой, во много раз превышающей массу мономера.

Примером такой реакции может служить образование полиэтилена из непредельного углеводорода этилена при давлении 150–250 МПа и температуре 150–250 °С:



где $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — мономер (мономерное звено);

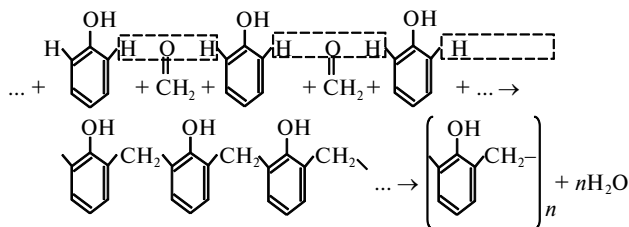
n — степень полимеризации (число структурных звеньев в макромолекуле).

При полимеризации превращение мономера в полимер происходит без выделения каких-либо других химических соединений.

Реакция поликонденсации осуществляется за счет взаимодействия функциональных групп мономеров и сопровождается выделением какого-либо вещества, например воды, аммиака, хлороводорода. Она возможна лишь в том случае, если реагирующие молекулы имеют не менее двух функциональных групп. Соединения с тремя и более функциональными группами могут образовывать пространственные полимеры.

Реакция поликонденсации, в которой участвуют однородные молекулы, называется *гомополиконденсацией*, реакция с участием двух или более разнородных соединений —

гетерополиконденсацией. Примером такой реакции может служить процесс образования фенолоформальдегидных смол в результате взаимодействия фенола C_6H_5OH с формальдегидом, протекающего в присутствии катализаторов (кислот или щелочей):



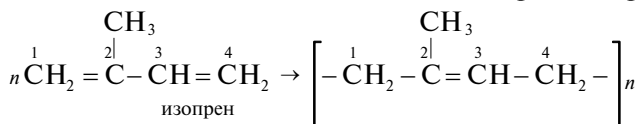
Процесс поликонденсации сопровождается образованием низкомолекулярного вещества, чаще всего воды.

По структуре молекул различают полимеры линейные с нитевидными молекулами и трехмерные (объемные, глобулярные). Есть ряд полимеров, занимающих промежуточное положение между этими крайними видами.

Линейные полимеры образуют прочные волокна и пленки, отличаются эластичностью, способностью растворяться в органических растворителях, а при повышении температуры — плавиться.

Объемные полимеры значительно менее эластичны, нерастворимы, не плавятся. Разумеется, свойства полимеров определяются не только формой молекул, но и химической природой элементарных звеньев.

К *природным полимерам* относятся целлюлоза, белки, нуклеиновые кислоты, крахмал, натуральный каучук и другие. Из них получают различные волокна, резину и другие ценные материалы. Например, натуральный (природный) каучук, содержащийся в млечном соке каучуконосных растений (бразильского дерева гевея и некоторых других), представляет собой неопределенный высокомолекулярный углеводород, состав которого может быть выражен формулой $(C_5H_8)_n$, где величина n составляет от 1000 до 3 000. Он является полимером изопрена:



Как следует из этой схемы, при полимеризации изопрена разрываются обе его двойные связи, но в элементарном звене полимера двойная связь возникает на новом месте — между атомами углерода 2 и 3.

Деструкция полимеров. Деструкция полимеров — разрушение макромолекул под действием тепла, кислорода, влаги, света, проникающей радиации, механических напряжений, биологических (например, при воздействии микроорганизмов) и других факторов.

В соответствии с **фактором воздействия** различают следующие виды деструкции полимеров: *термическую, термоокислительную, фотохимическую, гидролитическую, радиационную* и другие. Обычно в полимере одновременно протекает несколько видов деструкционных процессов, например при переработке полимера в изделие — термическая, термоокислительная и механическая. В результате деструкции уменьшается молярная масса полимера, изменяются его строение, физические и химические свойства, происходит его так называемое *старение* и он часто становится непригодным для практического использования. Однако не всегда деструкция полимеров — отрицательное явление. Так, этот процесс используют, например, для получения из природных полимеров ценных низкомолекулярных веществ (например, глюкозы) и т. д. Изучение деструкции позволяет разработать научные основы и практические методы стабилизации полимеров.

Наполнители полимерных материалов — вещества, которые вводят в состав пластических масс, резины, клеев, лакокрасочных материалов для облегчения их переработки, придания необходимых эксплуатационных свойств (прочностных, электрических, фрикционных и др.), а также удешевления. Наиболее распространённые наполнители полимерных материалов — твёрдые тонкодисперсные продукты, например сажа, диоксид кремния, мел, каолин, тальк, слюда, графит. Применяют также стеклянные, асбестовые и химические волокна, монокристаллические волокна некоторых металлов (так называемые «усы») и пр. При получении слоистых пластиков роль наполнителей выполняют листовые материалы, например бумага (гетинакс) или ткани (текстолит), при получении пенопластов — газы (например, CO_2 , N_2), летучие углеводороды, вода. Наполнители полимерных материалов, улучшающие эксплуатационные свойства изделий, обычно называются

активными (усиливающими), не изменяющие этих свойств — *неактивными* (инертными). Волокнистые и листовые наполнители называются также *армирующими*. Наиболее важный активный наполнитель — сажа, которую вводят в резины на основе подавляющего большинства синтетических каучуков в целях получения прочных и износостойких изделий. Наполнители совмещают с полимерами различными способами: смешением на вальцах или в смесителях, пропиткой растворами или расплавами полимеров и другими. Содержание наполнителей в полимерных материалах изменяется в широких пределах; в высоконаполненных композициях оно может даже превышать содержание полимера.

15.8. Наиболее распространенные полимеры

Волокна химические — волокна, получаемые из органических природных и синтетических полимеров. В зависимости от вида исходного сырья волокна химические подразделяются на **синтетические** (из синтетических полимеров) и **искусственные** (из природных полимеров). Иногда к волокнам химическим относят также волокна, получаемые из неорганических соединений (стеклянные, металлические, базальтовые, кварцевые). Волокна химические выпускают в промышленности в виде: 1) моноволокна (одинокое волокно большой длины); 2) штапельного волокна (короткие отрезки тонких волокон); 3) филаментных нитей (пучок, состоящий из большого числа тонких и очень длинных волокон, соединённых посредством крутки), филаментные нити в зависимости от назначения разделяются на текстильные и технические, или кордные нити (более толстые нити повышенной прочности и крутки).

Возможность получения химических волокон из различных веществ (клея, смолы) предсказывалась еще в XVII—XVIII вв., но только в 1891 г. французский инженер И. де Шардонне впервые организовал выпуск подобных нитей в производственном масштабе. С этого времени началось быстрое развитие производства химических волокон. Так, в 1918—1920 гг. был разработан способ производства ацетатного волокна из раствора частично омыленной ацетилцеллюлозы в ацетоне, а в 1935 г. организовано производство белковых волокон из молочного казеина. Производство синтетических волокон началось с выпуска в 1932 г. поливинилхлоридного волокна

(Германия). В 1940 г. в промышленном масштабе выпущено наиболее известное синтетическое волокно — полиамидное (США). Производство в промышленном масштабе полиэфирных, полиакрилонитрильных и полиолефиновых синтетических волокон осуществлено в 1954—1960 гг.

Свойства. Волокна химические часто обладают высокой прочностью на разрыв (до 120 кгс/мм²), значительным разрывным удлинением, хорошей формоустойчивостью, несминаемостью, высокой устойчивостью к многократным и знакопеременным нагрузжениям, стойкостью к действиям света, влаги, плесени, бактерий, хемо- и термостойкостью. Физико-механические и физико-химические свойства волокон можно изменять в процессах формования, вытягивания, отделки и тепловой обработки, а также путём модификации как исходного сырья (полимера), так и самого волокна. Это позволяет создавать даже из одного исходного волокнообразующего полимера волокна, обладающие разнообразными текстильными и другими свойствами. Волокна можно использовать в смесях с природными волокнами при изготовлении новых текстильных изделий, значительно улучшая качество и внешний вид последних.

Производство. Для производства волокон из большого числа существующих полимеров применяют лишь те из них, которые состоят из гибких и длинных макромолекул, линейных или слаборазветвлённых, имеют достаточно высокую молекулярную массу и обладают способностью плавиться без разложения или растворяться в доступных растворителях. Такие полимеры принято называть волокнообразующими. Процесс складывается из следующих операций: 1) приготовления прядильных растворов или расплавов; 2) формования волокна; 3) отделки сформованного волокна.

Приготовление прядильных растворов (расплавов) начинают с перевода исходного полимера в вязкотекучее состояние (раствор или расплав). Затем раствор (расплав) очищают от механических примесей и пузырьков воздуха и вводят в него различные добавки для термо- или светостабилизации волокон, их матировки и т. п. Подготовленный таким образом раствор или расплав подаётся на прядильную машину для формования волокон.

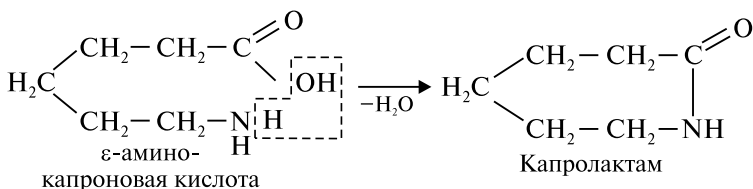
Формование волокон заключается в продавливании прядильного раствора (расплава) через мелкие отверстия (фильеры)

в среду, вызывающую затвердевание полимера в виде тонких волокон. В зависимости от назначения и толщины формируемого волокна количество отверстий в фильтре и их диаметр могут быть различными. При формировании волокна из расплава полимера (например, полиамидных волокон) средой, вызывающей затвердевание полимера, служит холодный воздух. Если формирование проводят из раствора полимера в летучем растворителе (например, для ацетатных волокон), такой средой является горячий воздух, в котором растворитель испаряется (так называемый «сухой» способ формирования). При формировании волокна из раствора полимера в нелетучем растворителе (например, вискозного волокна) нити затвердевают, попадая после фильеры в специальный раствор, содержащий различные реагенты, так называемую осадительную ванну («мокрый» способ формирования). Прядильный раствор (расплав) в процессе превращения струек вязкой жидкости в тонкие волокна одновременно вытягивается (фильерная вытяжка). В некоторых случаях волокно дополнительно вытягивается непосредственно после выхода с прядильной машины (пластификационная вытяжка), что приводит к увеличению прочности волокна и улучшению текстильных свойств.

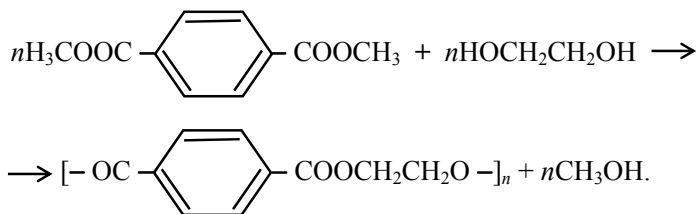
Отделка волокна заключается в обработке свежесформованных волокон различными реагентами. При этом из волокон удаляются низкомолекулярные соединения, растворители, отмываются кислоты, соли и другие вещества, увлекаемые волокнами из осадительной ванны. Для придания волокнам таких свойств, как мягкость, повышенное скольжение и пр., их после промывки и очистки подвергают авиважной обработке или замасливаю. Затем волокна сушат на сушильных роликах, цилиндрах или в сушильных камерах. После отделки и сушки некоторые волокна подвергают дополнительной тепловой обработке — термофиксации (обычно в натянутом состоянии при 100–180 °С), в результате которой стабилизируется форма пряжи, а также снижается последующая усадка как самих волокон, так и изделий из них во время сухих и мокрых обработок при повышенных температурах.

Искусственные волокна. Из них наиболее распространены ацетатное и вискозное волокна. *Ацетатное волокно* получают при взаимодействии целлюлозы с уксусной кислотой, а *вискозное* — обработкой целлюлозы концентрированным раствором щелочи.

Синтетические волокна. Полиамидное (капрон). При полимеризации капролактама (или при поликонденсации ε -аминокапроновой кислоты) образуется высокомолекулярное соединение — полиамид-6, из которого изготавливают волокно *капрон*: $[-NH-(CH_2)_5-CO-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$. Описанную реакцию можно изобразить следующим образом:

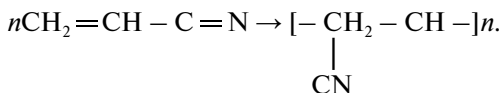


Полиэфирное (лавсан). Терефталиевая кислота (1, 4-бензенадикарбоновая, или *n*-фталевая) легко образует диметиловый эфир, который при взаимодействии с этиленгликолем дает полимерный продукт — полиэтиленгликольтетрафталат. Его применяют для изготовления текстильного волокна — *лавсана*. Данную реакцию можно представить в виде:



Полиакрилонитрильное (нитрон). Акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ легко полимеризуется и образует полиакрилонитрил ($M \approx 40\,000-70\,000$).

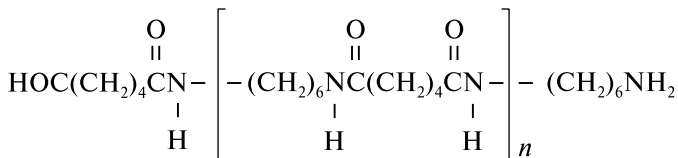
Реакцию полимеризации можно представить в виде:



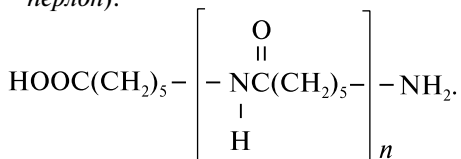
Крупные полиамиды. Высокомолекулярные соединения ($M \approx 10\,000-30\,000$), макромолекулы которых содержат амидные группировки CONH , получают из диаминов и дикарбоновых

кислот или из ω -аминокарбоновых кислот. Волокно *найлон* известно в нескольких видах:

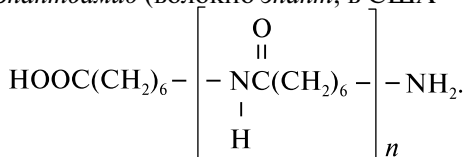
Полигексаметиленадипинамид (волокно *анид*, в США — *найлон-6,6*):



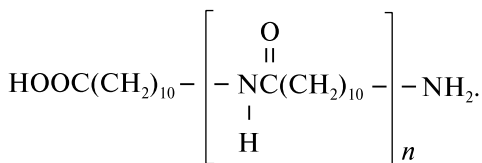
Поли- ϵ -капроамид (волокно *капрон*, в США — *найлон-6*, в Германии — *перлон*):



Поли- ω -энантоамид (волокно *энант*, в США — *найлон-7*):



Поли- ω -ундеканамид (волокно *ундекан*, в США — *найлон-11*, во Франции — *рильсан*):



Каучуки. *Натуральный каучук* — природный непредельный полимер $(\text{C}_5\text{H}_8)_n$ с молекулярной массой от 15 000 до 500 000, содержащийся в млечном соке некоторых тропических деревьев. Структурной единицей натурального каучука является изопреновая группа $(-\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH} - \text{CH}_2 -)$.

Каучуки синтетические — синтетические полимеры, которые, подобно каучуку натуральному, могут быть переработаны в резину.

Важнейшие мономеры для синтеза каучуков — бутadiен, изопрен, стирол и другие — получают главным образом из по-

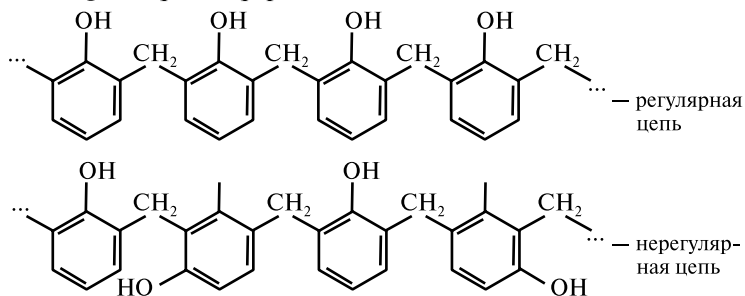
путных нефтяных газов и газов крекинга; например, бутадие-н может быть получен каталитическим дегидрированием *n*-бутана. Кроме этих мономеров, применяют также акрилонитрил, фторолефины, некоторые кремнийорганические соединения и другие.

Номенклатура резиновых изделий, изготавливаемых на основе синтетических каучуков, насчитывает около 50 тыс. наименований.

Пластические массы. Это высокомолекулярные соединения, обладающие способностью сохранять форму после отверждения. Полимеры получают на основе следующих соединений:

- $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ — этилен,
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ — пропилен,
- $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ — винилхлорид,
- $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$ — винилбензол (стирол).

Фенол с формальдегидом (метаналем) образуют линейные полимеры — *фенолоформальдегидные смолы*:



15.9. Биополимеры

Биополимеры, — высокомолекулярные природные соединения, являются структурной основой всех живых организмов и играют определяющую роль в процессах жизнедеятельности. К биополимерам относятся белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды; известны также смешанные биополимеры — гликопротеиды, липопротеиды, гликолипиды и пр.

Первичная структура биополимеров. Состав и последовательность расположения мономерных звеньев определяют их так называемую первичную структуру. Молекулярная масса *белков* варьирует от 10 тыс. (и менее) до миллионов; в последнем случае, однако, обычно возможно разделение белковой частицы

на субъединицы, соединённые между собой слабыми, большей частью гидрофобными, связями. Для белков возможно образование *вторичной* (завитие в спирали), *третичной* (свертывание в «клубок») и даже *четвертичной* (установление дополнительных связей между отдельными «клубками») структур.

Конформация, т. е. та или иная пространственная форма молекул биополимеров, определяется их первичной структурой. В зависимости от химического строения и внешних условий молекулы биополимеров могут находиться либо в одной или в нескольких преимущественных конформациях (обычно встречающиеся в природных условиях нативные состояния биополимера: например, глобулярное строение белков, двойная спираль ДНК), либо принимать многие более или менее равновероятные конформации.

Пространственная структура нативной ДНК образована двумя комплементарными нитями и представляет собой двойную спираль Крика—Уотсона. В ней противоположные азотистые основания попарно связаны водородными связями — аденин с тиминном и гуанин с цитозином. Устойчивость двойной спирали обеспечивается наряду с водородными связями также гидрофобным взаимодействием между плоскими кольцами азотистых оснований, расположенных стопкой (стопочное взаимодействие, или стэкинг). Нити РНК спирализованы лишь частично. ДНК вирусов, бактериофагов, бактерий, а также митохондриальная ДНК в ряде случаев представляет собой замкнутое кольцо; при этом наряду со спиралью Крика—Уотсона наблюдается ещё дополнительная так называемая *сверхспирализация*.

Денатурация биополимеров. При различных воздействиях (повышение температуры, изменение концентрации металлов, кислотности раствора и др.) происходит нарушение нативной пространственной структуры биополимера, или *денатурация*. Если она обратима, то этот обратный процесс называется *ренатурацией*.

Переход спираль — клубок в ДНК наблюдается при повышении температуры, добавлении в раствор кислоты или щёлочи, а также под влиянием других денатурирующих агентов. Этот переход в гомополинуклеотидах происходит при нагревании в интервале десятых долей °С, в фаговых и бактериальных ДНК — в интервале 3–5 °С, в ДНК высших организмов — в интервале 10–15 °С. Чем выше гетерогенность ДНК, тем

шире интервал перехода и меньше способность молекул ДНК к ренатурации. Переход спираль — клубок в различных видах РНК носит менее кооперативный характер и происходит в более широком интервале температурных или других денатурирующих воздействий.

Важнейшими представителями **полисахаридов** — природных высокомолекулярных несахароподобных углеводов — являются целлюлоза (клетчатка) и крахмал. *Целлюлоза* (клетчатка) — самый распространенный полисахарид. Древесина примерно на 50% состоит из целлюлозы, а хлопок и лен представляют собой практически чистую целлюлозу. Макромолекулы целлюлозы состоят из большого числа остатков β -глюкозы. *Крахмал* — растительный полисахарид, построенный из остатков α -глюкозы.

15.10. Неорганические полимеры

Неорганические полимеры — полимеры с неорганической (не содержащей атомов углерода) главной цепью макромолекулы. Боковые (обрамляющие) группы — обычно тоже неорганические; поскольку строгого деления по этому признаку нет, то полимеры с органическими боковыми группами часто также относят к неорганическим полимерам.

Аналогично органическим, неорганические полимеры подразделяют по *пространственной структуре* на линейные, разветвленные, лестничные и сетчатые (двух- и трёхмерные), по *составу главной цепи* — на гомоцепные типа $[-M-]_n$ и гетероцепные типа $[-M-M'-]_n$ или $[-M-M'-M''-]_n$ (где M, M', M'' — различные атомы). Например, полимерная сера $[-S-]_n$ — гомоцепной линейный неорганический полимер без боковых групп.

Многие неорганические вещества в твёрдом состоянии представляют собой единую макромолекулу, однако, для отнесения их к неорганическим полимерам необходимо наличие некоторой анизотропии пространственного строения (и, следовательно, свойств). Этим свойством кристаллы неорганических полимеров отличаются от полностью изотропных кристаллов обычных неорганических веществ (например, NaCl). Большинство химических элементов не способно к образованию устойчивых гомоцепных неорганических полимеров, и лишь примерно 15 (S, P, Se, Te, Si и др.) образуют не очень

длинные (олигомерные) цепи, значительно уступающие по устойчивости гомоцепным олигомерам со связями $C - C$. Поэтому наиболее типичны гетероцепные неорганические полимеры, в которых чередуются электроположительные и электроотрицательные атомы, например B и N , P и N , Si и O , образующие между собой и с атомами боковых групп полярные (частично ионные) химические связи.

Кремнийорганические полимеры — высокомолекулярные соединения, которые содержат атомы кремния, углерода и других элементов в элементарном звене макромолекулы (табл. 15.1).

В зависимости от химического строения основной цепи эти полимеры делят на 3 основные группы: 1) с неорганическими главными цепями макромолекул, которые состоят из чередующихся атомов кремния и других элементов (O , N , S , Al , Ti , B и др.); при этом углерод входит лишь в состав групп, обрамляющих главную цепь; 2) с органонеорганическими главными цепями макромолекул, которые состоят из чередующихся атомов кремния и углерода, а иногда и кислорода; 3) с органическими главными цепями макромолекул.

Относительно хорошо изучены и широко применяются *полиорганосилоксаны*, а также *полиметаллоорганосилоксаны* и *полиорганосилазаны*.

Таблица 15.1

Некоторые кремнийорганические полимеры

Класс	Функциональные группы	Общая формула	Примеры соединений
Алкилсиланы	$-SiH_3$	$R - SiH_3$	$C_2H_5SiH_3$ этилсилан
	>SiH_3	$\begin{matrix} R \\ \diagup \\ \text{SiH}_2 \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$	$(CH_3)_4Si$ тетраметилсилан
	$\text{>SiH} -$	$SiH \begin{matrix} R \\ \diagup \\ - \\ \diagdown \\ R \end{matrix} SiH - R$	
	$\text{>Si}<$	$\begin{matrix} R \\ \diagup \\ \text{Si} \\ \diagdown \\ R \end{matrix} \begin{matrix} R \\ \diagup \\ \\ \diagdown \\ R \end{matrix}$	

Исходя из особенностей строения главной полимерной цепи кремнийорганические полимеры можно также разделить на линейные, разветвленные, циклолинейные (лестничные) и сшитые (в т. ч. циклосетчатые).

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое органические соединения и где они встречаются в природе?

2. Какие свойства характерны для органических соединений?

3. Изложите основные принципы теории строения органических соединений А.И. Бутлерова.

4. Что такое изомерия? Какие виды изомерии вы знаете?

5. Какие изомеры, имеющие состав C_4H_{10} , вы знаете? Напишите их структурные формулы.

6. Может ли углеводород пропан C_3H_8 иметь изомеры? Если да, напишите их структурные формулы.

7. Что такое гомологический ряд углеводородов? Что такое гомологическая разность?

8. Что такое насыщенные и ненасыщенные углеводороды? Приведите примеры.

9. Изобразите структурные формулы этана, этилена и ацетилена и укажите длины связей и валентные углы в их молекулах.

10. Изложите основы классификации органических соединений.

11. Приведите примеры галогенопроизводных углеводородов.

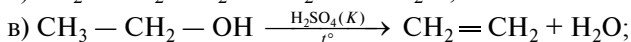
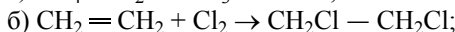
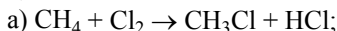
12. Какие классы кислородосодержащих органических соединений вы знаете? Приведите примеры.

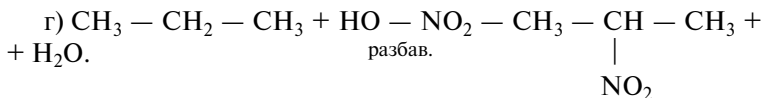
13. Что такое карбоциклические углеводороды? Приведите примеры

14. Чем альдегиды отличаются от кетонов?

15. Какие органические соединения называются высокомолекулярными (полимерами)?

16. Какие из следующих реакций относятся к реакциям замещения?





Ответ: а; г.

17. Что такое мономер? Что такое степень полимеризации?

18. Как образуются полимеры? Приведите примеры полимеризации и поликонденсации.

19. Какие природные полимеры вы знаете? Какой природный мономер в процессе полимеризации дает натуральный каучук?

20. Что такое пластмасса? Какие компоненты входят в состав пластмасс?

21. Какой комплекс технических характеристик обуславливает широкое применение пластмасс?

22. Как получают пенопласты на основе НФФО?

23. Чем отличаются биополимеры от неорганических полимеров?

Глава 16

ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВЕЩЕСТВ

Идентификацией называют отождествление, установление совпадения чего-либо с чем-либо. Применительно к химии идентификация — *установление химического состава веществ*.

Вопросами идентификации соединений занимается *аналитическая химия*, изучающая качественный и количественный состав веществ. При помощи *качественного анализа* находят, из каких химических элементов, ионов, групп атомов и молекул состоит анализируемое вещество. *Количественный анализ* позволяет установить количественное соотношение составных частей данного соединения или смеси веществ. При исследовании состава неизвестного вещества качественный анализ всегда предшествует количественному анализу.

16.1. Методы идентификации веществ

Методы анализа веществ, приводящие к установлению их химического состава, условно делят на химические и инструментальные.

Инструментальные методы количественного анализа делят на *физические* — определение веществ по их физическим свойствам; *физико-химические* — проведение химической реакции с веществами и их определение, либо по физическим свойствам продукта реакции, либо с помощью физической индикации точки эквивалентности реакции.

Инструментальные методы химического анализа подразделяются на: 1) *спектроскопические* методы анализа — физические методы, основанные на взаимодействии электромагнитного излучения с веществом; 2) *фотометрические* методы, основанные на измерении поглощения анализируемым веществом света не строго монохроматического излучения; 3) *электрохимические* методы, основанные на электрохимических свойствах анализируемых систем; 4) *ядерно-физические* методы — методы, в которых количество веществ измеряют по их радиоактивности; 5) *радиохимические* методы, при применении которых количество веществ измеряют с помощью радиоактивных индикаторов.

В основе *спектральных методов* лежит способность атомов химических элементов излучать кванты энергии определенной длины волны или избирательно поглощать резонансное излучение с длиной волны, характерной для того или другого химического элемента.

В ходе анализа пробу вещества, переведенного в раствор, распыляют в виде аэрозоля в пламени газовой горелки или другого атомизатора и измеряют интенсивность излучения атомов элементов фотоэлектрическими приборами (*атомно-эмиссионный спектральный анализ*) или поглощения света атомами исследуемого вещества (*атомно-абсорбционный спектральный анализ*). Поскольку раствор вводят в пламя горелки с постоянной скоростью, то интенсивность спектрального излучения или поглощения зависит от концентрации определяемого элемента.

Методы спектрального анализа отличаются высокой чувствительностью, простотой и быстротой выполнения, а по объему и надежности получаемой информации не имеют себе равных.

К числу спектральных методов, используемых для идентификации веществ, относятся также рентгеновский и инфракрасный спектральный анализ.

При *рентгеновской спектроскопии* сфокусированный пучок электронов (электронный зонд) возбуждает в анализируемом образце рентгеновское излучение, спектр и интенсивность которого позволяют определить концентрации всех элементов таблицы Д.И. Менделеева, начиная с лития. При этом исследуемый образец не разрушается.

Метод инфракрасной спектроскопии основан на взаимодействии исследуемого вещества с электромагнитными колебани-

ямы в длинноволновой области спектра — от 750 до 10 000 нм. Каждое индивидуальное вещество обладает способностью неравномерного поглощения электромагнитного излучения по всему диапазону длин волн, в результате чего обнаруживаются участки более сильного поглощения (полосы поглощения), формирующие спектр поглощения. По выбору длин волн в максимумах полос поглощения можно охарактеризовать количественные особенности вещества, т. е. его строение, а по степени поглощения колебаний при определенных значениях длин волн можно судить о количестве неорганического или органического вещества или отдельных его составляющих.

Наиболее распространен *метод фотоколориметрии*, использующий способность интенсивно окрашенного определяемого вещества поглощать электромагнитное излучение в видимой части спектра. Величину, характеризующую поглощательную способность вещества в растворе, называют *оптической плотностью*. Концентрацию поглощающего вещества определяют по оптической плотности раствора, изменяющейся в ходе химической реакции: *оптическая плотность раствора D прямо пропорциональна концентрации окрашенного вещества*:

$$D = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C,$$

где ε_{λ} — молярный коэффициент поглощения при данной длине волны;

l — толщина слоя светопоглощающего раствора;

C — концентрация окрашенного вещества в растворе.

Электрохимические методы основаны на исследовании процессов, протекающих в растворах под действием электрического тока.

Известны две разновидности электрохимических методов: без протекания электродной реакции (кондуктометрия) и основанные на электродной реакции. Последние, в свою очередь, могут протекать в отсутствии тока (потенциометрия) и под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Потенциометрия (ионометрия) представляет собой прямое определение активности ионов в растворе при помощи ион-селективных электродов, обладающих избирательной чувствительностью по отношению к определенному иону. Метод заключается в непосредственном измерении электродных

потенциалов и нахождении концентрации соответствующего иона по градуированному графику или путем вычислений. Для измерения активности ионов составляют электрическую цепь из индикаторного электрода (потенциал которого измеряют), вспомогательного электрода (электрода сравнения) и измерительного прибора. Этот метод позволяет определить активность как катионов (H^+ , катионы щелочных металлов, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ag^+ , NH_4^+), так и некоторых анионов (Cl^- , Br^- , NO_3^- , S^{2-} и т. д.).

Метод кондуктометрии основан на непосредственном определении концентрации электролитов в растворе по величине электропроводности этого раствора.

Вольтамперометрические методы анализа основаны на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении вольтамперных кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения. Используются преимущественно для определения «следовых» количеств металла.

Кулонометрические методы основаны на измерении количества электричества, затрачиваемого на электрохимическую реакцию. В их основе лежит закон Фарадея, устанавливающий связь между количеством вещества, выделившегося на электроде, и количеством израсходованного при этом электричества.

Химические методы анализа веществ основаны на использовании химических реакций, протекающих в растворах. К таким реакциям относятся реакции нейтрализации, комплексообразования, осаждения, окисления—восстановления, выделения и поглощения газов. В результате химических превращений образуются новые соединения, обладающие специфическими свойствами: определенным физическим состоянием (осадок, жидкость, газ); известной растворимостью в воде, кислотах, щелочах и других растворителях; характерным цветом, запахом и т. д. Такие реакции называют качественными на соответствующие ионы, молекулы или группы атомов и при их помощи определяют качественный состав неизвестного вещества.

Количественные соотношения различных ионов, атомов и молекул определяют с помощью гравиметрического и титриметрических методов анализа.

Гравиметрический метод (гравиметрия) основан на законе сохранения массы веществ при химических превращениях и

заключается в измерении массы определяемого вещества или его основных частей, выделенных в чистом состоянии либо в виде точно известного состава.

Титриметрические методы основаны на титровании, т. е. на смешивании точно измеренного объема анализируемого раствора с постепенно добавляемым стандартным раствором реагента при одновременном наблюдении за происходящими изменениями в системе. По объему стандартного раствора, израсходованному на полное протекание химической реакции, на основе закона эквивалентов для растворов электролитов вычисляют содержание определяемого вещества.

16.2. Качественный анализ

Химический анализ вещества производят в основном двумя способами: сухим и мокрым.

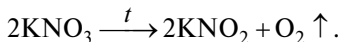
Проведение качественного анализа неизвестного вещества начинают с анализа сухого вещества, который включает следующие методы:

1. *Испытание образца на окрашивание пламени.* Некоторые вещества способны окрашивать бесцветное пламя горелки в характерные цвета, например: соединения натрия окрашивают пламя в желтый цвет, соединения калия — в фиолетовый, кальция — в кирпично-красный, бария — в желто-зеленый, меди — в зеленый цвет.

2. *Метод образования окрашенных перлов.* Некоторые соли и оксиды при сплавлении с тетраборатом натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (бурой) или дигидроортофосфатом аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и последующим охлаждением полученного сплава образуют окрашенные перлы (стекловидные шарики). Например, соединения хрома дают изумрудно-зеленые перлы, кобальта — синие, никеля — фиолетовые, меди — красно-бурые перлы.

3. *Термическое разложение вещества.* В результате нагревания веществ возможна возгонка этого вещества либо его разложение с выделением газообразных продуктов. Образование капель воды при нагревании указывает на присутствие солей, содержащих кристаллизационную воду, органических соединений, гидроксидов, основных и кислых солей. Выделение кислорода свидетельствует о присутствии перекисных соединений, нитратов, хлоратов, перманганатов и других богатых

кислородом соединений. Например, при термическом разложении нитрата калия происходит следующая реакция:



Выделение диоксида углерода CO_2 свидетельствует о присутствии карбонатов и органических соединений; оксидов азота — о присутствии нитратов и нитритов; выделение хлора, брома и йода — о присутствии хлоридов, бромидов и иодидов, гипохлоритов, хлоратов и других подобных соединений; выделение аммиака свидетельствует о присутствии солей аммония, цианидов и т. п.

Реакции, применяемые в качественном химическом анализе, чаще всего проводят в растворах, используя мокрый способ. Анализируемое вещество сначала растворяют, а затем действуют на полученный раствор соответствующими реагентами.

Для растворения анализируемого вещества применяют дистиллированную воду, уксусную, серную, азотную и другие кислоты, царскую водку (смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1 : 3), водный раствор аммиака, органические растворители и т. п.

Полученные растворы анализируют при помощи *качественных реактивов*, или *реагентов*, — веществ, вызывающих характерное превращение исследуемых веществ. Такие реакции называют *качественными реакциями* на данный ион, или *реакциями открытия иона*.

Качественные реакции можно проводить *пробирочным* (в пробирке), *капельным* (на фарфоровой пластинке или фильтровальной бумаге) и *микрористаллоскопическим* (на стекле форму кристаллов наблюдают под микроскопом) методами.

В зависимости от количества веществ, применяемых для анализа, различают *макроанализ* (минимальная величина пробы более 100 мг), *полумикроанализ* (10–100 мг), *микроанализ* (10–0,01 мг) и *ультрамикроанализ* (менее 0,01 мг).

В результате качественных реакций могут произойти следующие превращения:

а) *образование нерастворимых соединений (осадков) определенного цвета*. Например, ион серебра образует с разными анионами нерастворимые осадки различного цвета: AgCl — белый, AgI — бледно-желтый, Ag_2S — черный;

б) *характерное окрашивание исследуемого раствора*. Например, лакмус и метилоранж указывают на присутствие избытка ионов H^+ или OH^- в зависимости от окраски этих индикаторов в данном растворе;

в) *образование газообразного вещества с характерными свойствами*. Например, образование аммиака в растворе соединений аммония, а диоксида углерода — при анализе растворов, содержащих карбонаты.

Аналитические реакции проводят с реактивами, образующими характерные продукты реакции, которые легко установить, не прибегая к специальным методам исследования. Зная состав образовавшегося продукта реакции, делают вывод о наличии в составе анализируемого вещества того или иного искомого элемента или иона.

В химическом анализе различают общие и частные аналитические реакции. *Общими реакциями* называют такие, при которых реактив реагирует с несколькими ионами. Например, общей реакцией для ионов кальция, бария и стронция является их взаимодействие с сульфат-ионами SO_4^{2-} , с которыми они образуют белые кристаллические осадки CaSO_4 , BaSO_4 и SrSO_4 . соответственно Исследование этих реакций дает возможность судить о наличии или отсутствии целой группы ионов. *Частными реакциями* называют такие, при которых различные реактивы образуют характерные соединения с одним (частным) ионом.

В качественном анализе различают реакции *обнаружения*, или распознавания, ионов и реакции *отделения*, или разделения, ионов. К последним относят такие реакции, при помощи которых можно отделять одни ионы от других, например, прибавлением реактива, образующего малорастворимое соединение с одними ионами и не оказывающего такого действия на другие. Так, ионы Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} можно отделить от ионов K^+ добавлением карбоната натрия Na_2CO_3 , который полностью осаждает катионы щелочноземельных металлов в виде малорастворимых карбонатов BaCO_3 , CaCO_3 и SrCO_3 .

Для обнаружения отдельных ионов не всегда сразу удастся подобрать специальный реактив, который дает характерный осадок или окрашивание только с открываемыми ионами. Задача в значительной степени затрудняется в присутствии посторонних ионов, которые могут давать аналогичные продукты реакции и при этом присутствовать в растворе в большей

концентрации, чем обнаруживаемые ионы. Поэтому при анализе смеси нескольких веществ, близких по своим химическим свойствам, их необходимо разделить и лишь затем проводить частные реакции на отдельные ионы. Таким образом, качественный анализ включает не только реакции обнаружения ионов, но и методы их разделения. За методами разделения или выделения следует собственно идентификация ионов отдельных элементов.

Полный анализ многокомпонентной смеси проводят при помощи *систематического анализа*, при котором соблюдается определенный порядок разделения и последующего открытия искоемых ионов. Определение катионов и анионов проводится раздельно.

Для разделения ионов на группы используют сходства или различия свойств ионов в отношении действия группового реактива-осадителя, который образует нерастворимые соединения со всеми ионами данной группы.

При анализе катионов в качестве группового реагента чаще всего используют сероводород H_2S и сульфид аммония $(NH_4)_2S$, либо кислоты (HCl , H_2SO_4) и основания ($NaOH$, NH_4OH). По *сероводородной* (сульфидной) классификации катионы делят на пять аналитических групп, по *кислотно-щелочной* — на шесть аналитических групп (табл. 16.1).

Таблица 16.1

Классификация катионов

Группа катионов	Катионы	Групповой реактив	Аналитический эффект от действия группового реактива
1	2	3	4
Сероводородная (сульфидная) классификация			
Первая	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	—	—
Вторая	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	$(NH_4)_2CO_3$ в присутствии NH_4OH и NH_4Cl	Осадки $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$
Третья	Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+}	$(NH_4)_2S$ или H_2S в присутствии NH_4OH	Осадки $Al(OH)_3$, FeS , Fe_2S_3 , ZnS

Окончание табл. 16.1

Группа катионов	Катионы	Групповой реактив	Аналитический эффект от действия группового реактива
1	2	3	4
Четвертая	Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+}	H_2S в присутствии HCl	Осадки Ag_2S , PbS , CuS
Пятая	Sn^{2+}	H_2S в присутствии HCl с последующим растворением в $(\text{NH}_4)_2\text{S}$	Осадок SnS
Кислотно-щелочная классификация			
Первая	K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+}	—	—
Вторая	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	H_2SO_4	Осадки BaSO_4 , CaSO_4 , SrSO_4
Третья	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg^+	HCl	Осадки AgCl , PbCl_2 , Hg_2Cl_2
Четвертая	Al^{3+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{3+}	NaOH (в избытке) раствор	Раствор, содержащий $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ $\text{Cr}(\text{OH})_3$
Пятая	Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}	25%-ный раствор NH_4OH (в избытке)	Осадки $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$
Шестая	Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	25%-ный раствор NH_4OH (в избытке)	Раствор, содержащий $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

Деление анионов по группам основано на их отношении к различным реактивам, причем общепринятой аналитической классификации анионов не существует. Групповыми реактивами являются растворимые соли бария и нитрат серебра AgNO_3 , осаждающие определенные анионы в виде малорастворимых соединений (табл. 16.2), а также окислители и восстановители (табл. 16.3).

При проведении систематического анализа после разделения катионов и анионов на группы индивидуальные ионы обнаруживают при помощи характерных реакций.

Таблица 16.2

Взаимодействие BaCl_2 и AgNO_3 с отдельными анионами

Группа	Анионы	Аналитический эффект от действия реактива			
		BaCl_2		AgNO_3	
		без подкисления	при подкислении	без подкисления	при подкислении
1	2	3	4	5	5
Первая	Cl^-	—	—	белый осадок AgCl	белый осадок AgCl
	Br^-	—	—	желтоватый осадок AgBr	желтоватый осадок AgBr
	I^-	—	—	светло-желтый осадок AgI	светло-желтый осадок AgI
Вторая	SO_4^{2-}	белый осадок BaSO_4	белый осадок BaSO_4	—	—
	CO_3^{2-}	белый осадок BaCO_3	—	белый осадок Ag_2CO_3	—
	PO_4^{3-}	белый осадок BaHPO_4	—	ярко-желтый осадок Ag_3PO_4	—
Третья	NO_3^- ,	—	—	—	—
	NO_2^-				

Таблица 16.3

Классификация анионов по окислительно-восстановительным свойствам

Группа	Анионы	Групповой реактив	Аналитический эффект от действия группового реактива
1	2	3	4
Первая (анионы-окислители)	NO_3^- , MnO_4^- , CrO_4^{2-} , NO_2^- , O_2^-	КІ в кислой среде	Выделяет свободный йод I_2 из КІ
Вторая (анионы-восстановители)	Cr^- , Br^- , I^- , S^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	KMnO_4 в кислой среде	Обесцвечивает раствор KMnO_4
Третья	SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , CH_3COO^- , SiO_3^{2-}	—	В окислительно-восстановительных реакциях не участвуют

16.3. Качественные реакции на ионы

Присутствие в исследуемом растворе неорганических веществ можно определить при помощи характерных или качественных реакций на соответствующие ионы.

Ионы H^+ и OH^-

Избыток ионов водорода H^+ обнаруживается при помощи индикатора, который меняет свою окраску. Например, оранжевая окраска метилоранжа переходит в красную, а фиолетовое окрашивание лакмуса — также в красное. При избытке гидроксид-ионов OH^- эти же индикаторы меняют свою окраску соответственно в желтую и синюю, а бесцветный индикатор фенолфталеин приобретает малиновое окрашивание.

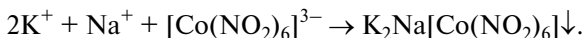
Ион калия K^+

Присутствие в растворе ионов калия K^+ можно обнаружить при помощи трех характерных реакций:

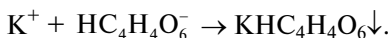
1. Изменение окраски пламени. Соединения калия обуславливают фиолетовое окрашивание, видимое через кобальтовое стекло или индиговую призму.

2. Взаимодействие с гексанитрокобальтатом (III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ в нейтральной или уксуснокислой среде, в результате чего образуется желтый кристаллический осадок

комплексной соли гексанитрокобальтата (III) натрия-калия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$:



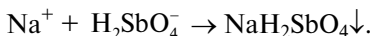
3. Реакция с гидротартратом натрия $NaHC_4H_4O_6$, сопровождающаяся выпадением белого мелкокристаллического осадка $KHC_4H_4O_6$:



Ион натрия Na^+

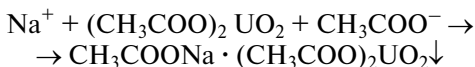
Соединения, содержащие ион натрия Na^+ , идентифицируются также при помощи трех качественных реакций:

1. Изменение окраски пламени в желтый цвет.
2. Реакция с дигидроантимонатом калия KH_2SbO_4 в нейтральной или слабощелочной среде:



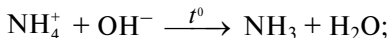
В результате этой реакции выпадает белый кристаллический осадок NaH_2SbO_4 .

3) Взаимодействие с ацетатом уранила $UO_2(CH_3COO)_2$ в уксуснокислой среде, сопровождающееся образованием зеленовато-желтого кристаллического осадка двойной соли ацетата натрия-уранила:

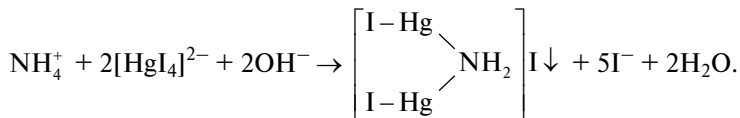


Ион аммония NH_4^+

Присутствие в растворе иона аммония NH_4^+ обнаруживается, *во-первых*, при нагревании со щелочами, в результате чего появляется резкий характерный запах аммиака:



во-вторых, при взаимодействии с реактивом Несслера, представляющим собой смесь растворов комплексной соли $K_2[HgI_4]$ и KOH:



В результате последней реакции образуется красно-бурый осадок $\text{NH}_2\text{Hg}_2\text{I}_3$; при наличии лишь следов NH_4^+ раствор всего лишь окрасится в желтый цвет.

Ион магния Mg^{2+}

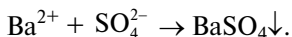
Растворимые соединения магния можно идентифицировать по реакции с гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 в присутствии NH_4OH и NH_4Cl , в результате которой образуется белый кристаллический осадок двойной соли фосфата магний-аммония MgNH_4PO_4 :



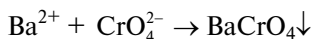
Ион бария Ba^{2+}

Присутствие в исследуемом растворе ионов бария Ba^{2+} обнаруживается тремя качественными реакциями:

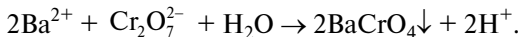
1. Изменением окраски пламени на желто-зеленую.
2. Моментальным образованием белого мелкокристаллического осадка BaSO_4 , не растворимого в кислотах, при взаимодействии с серной кислотой H_2SO_4 или сульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



3. Образованием светло-желтого осадка хромата бария при взаимодействии с хроматом калия K_2CrO_4 в уксуснокислой среде или с дихроматом калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при добавлении CH_3COONa :

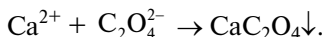


или



Ион кальция Ca^{2+}

Качественными реакциями обнаружения иона кальция Ca^{2+} являются изменение окраски пламени в кирпично-красный цвет и образование белого мелкокристаллического осадка оксалата кальция CaC_2O_4 при добавлении к исследуемому раствору оксалата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в уксуснокислой среде:



Присутствие ионов Ca^{2+} также может быть обнаружено при взаимодействии с раствором гексацианоферрата (II) калия

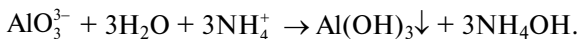
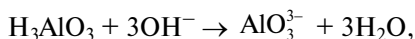
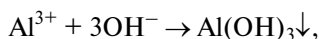
$K_4[Fe(CN)_6]$, в результате чего образуется белый кристаллический осадок:



Ион алюминия Al^{3+}

К числу характерных реакций на ион алюминия Al^{3+} , позволяющих обнаружить присутствие этого иона в составе растворимого вещества, относятся:

1. Взаимодействие с избытком гидроксида натрия и твердым хлоридом аммония при кипячении, которое протекает в несколько стадий:



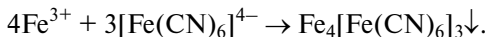
В процессе взаимодействия щелочи с ионом аммония образуется амфотерный гидроксид $Al(OH)_3$, проявляющий себя с избытком щелочи как кислота H_3AlO_3 . Образовавшийся в ходе реакции алюминат разлагается под действием кипячения с NH_4Cl , образуя белый желатинообразный осадок гидроксида алюминия $Al(OH)_3$.

2. Образование красного осадка так называемого алюминиевого лака при взаимодействии с ализарином красным в слабокислой среде.

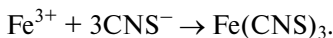
Ион железа Fe^{3+}

Присутствие соединений железа, содержащих ион Fe^{3+} , можно обнаружить при помощи двух качественных реакций:

1. С гексацианоферратом (II) калия; при этом образуется темно-синий осадок гексацианоферрата (II) железа (III) $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, называемый *берлинской лазурью*:



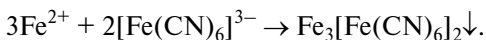
2. С роданидом калия $KCNS$ или роданидом аммония NH_4CNS :



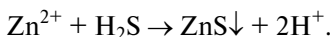
В результате образуется малодиссоциирующее соединение — роданид железа (III), вызывающее кроваво-красное окрашивание раствора.

Ион железа Fe^{2+}

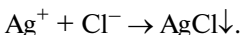
Обнаруживается при взаимодействии с другой комплексной солью — гексацианоферратом (III) калия, приводящим к образованию темно-синего осадка гексацианоферрата (III) железа (II) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ — *турнбулевой сини*:

**Ион цинка Zn^{2+}**

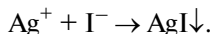
Обнаружить присутствие ионов цинка Zn^{2+} позволяет реакция с сероводородом в присутствии буферного раствора, в результате которой выпадает белый осадок сульфида цинка ZnS :

**Ион серебра Ag^+**

Растворимые соединения серебра можно идентифицировать по их способности образовывать белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl при взаимодействии с хлороводородной кислотой HCl :

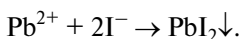


Образовавшийся осадок растворяется в аммиаке, но при подкислении азотной кислотой этого аммиачного раствора снова выпадает белый осадок. При добавлении к аммиачному раствору хлорида серебра раствора иодида калия KI выпадает светло-желтый осадок AgI :

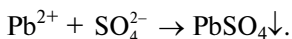
**Ион свинца Pb^{2+}**

Присутствие в растворе ионов свинца Pb^{2+} обнаруживается при взаимодействии с растворами иодида калия KI либо с серной кислотой H_2SO_4 , или сульфатами.

В первом случае образуется желтый осадок иодида свинца PbI_2 , растворяющийся в горячей воде, но при охлаждении снова выпадающий в виде золотисто-желтых кристаллов PbI_2 :



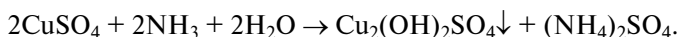
При добавлении к раствору соли свинца серной кислоты или раствора сульфата образуется белый осадок сульфата свинца, растворимый в едкой щелочи:



Ион меди Cu^{2+}

Растворимые соединения меди, содержащие ионы Cu^{2+} , идентифицируются по результатам двух реакций:

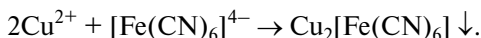
1. С избытком аммиака, в результате чего образуется темно-синий раствор аммиаката меди. Данная реакция идет в две стадии; сначала выпадает сине-зеленый осадок основной соли, например:



При действии избытка аммиака появляется интенсивное синее окрашивание, вызываемое образованием комплексных ионов:

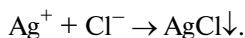


2. С гексацианоферратом (II) калия образуется красно-коричневый осадок гексацианоферрата (II) меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:

**Ион Cl^-**

Для обнаружения в растворе хлорид-ионов Cl^- применяют следующие реакции:

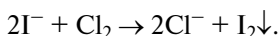
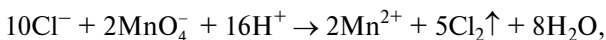
1. Реакция с нитратом серебра AgNO_3 в азотнокислой среде. В присутствии Cl^- -ионов выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра AgCl , темнеющий на свету:



Образовавшийся AgCl растворяется в избытке аммиака с получением комплексной соли:

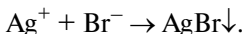


2) окисление перманганатом калия KMnO_4 до свободного хлора; при этом наблюдается частичное или полное обесцвечивание раствора KMnO_4 и выделение газообразного хлора Cl_2 , вызывающего синее окрашивание йодокрахмальной бумаги вследствие выделения элементарного йода I_2 :

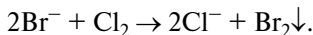
**Ион Br^-**

Присутствие бромид-ионов Br^- в растворе также обнаруживают при помощи двух реакций:

1. Реакции с нитратом серебра AgNO_3 , сопровождающейся образованием желтоватого творожистого осадка AgBr :



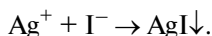
2. Окисления хлорной водой до свободного брома Br_2 , который окрашивает органический растворитель (бензол) в желтый цвет:



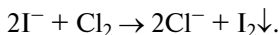
Ион I^-

Идентифицировать йодид-ион I^- можно при помощи нескольких реакций:

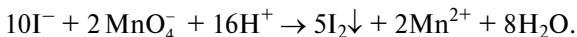
1. Реакции с нитратом серебра AgNO_3 , в результате чего образуется светло-желтый творожистый осадок AgI :



2. Окисления йодид-иона I^- хлорной водой до свободного йода I_2 , который окрашивает крахмал в синий цвет, а бензол — в красно-фиолетовый цвет:

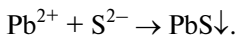


3) окисления перманганатом калия до свободного йода:

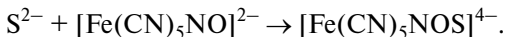


Ион S^{2-}

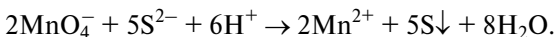
Присутствие сульфид-иона S^{2-} обнаруживают по реакции с ацетатом свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. В результате взаимодействия образуется черный осадок PbS :



Кроме того, добавление к раствору, содержащему S^{2-} , раствора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, вызывает появление красно-фиолетового окрашивания, обусловленного образованием в щелочной среде комплексного соединения $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$:



Обнаружить присутствие в растворе иона S^{2-} также можно при реакции с перманганатом калия KMnO_4 , сопровождающейся обесцвечиванием раствора и его помутнением от выделяющейся серы:

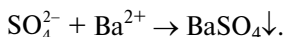


Ион NO_3^-

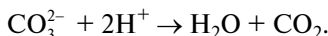
Присутствие нитрат-ионов NO_3^- в растворе, обусловленное солями азотной кислоты, можно обнаружить при взаимодействии анализируемого раствора с дифениламином $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$. В присутствии NO_3^- -ионов появляется темно-синее окрашивание, вызываемое продуктами окисления дифениламина азотной кислотой.

Ион SO_4^{2-}

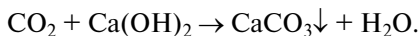
Растворимые соединения, содержащие сульфат-ионы SO_4^{2-} , можно идентифицировать при помощи качественной реакции с хлоридом бария BaCl_2 . В присутствии SO_4^{2-} -ионов мгновенно образуется белый мелкокристаллический осадок BaSO_4 , не растворимый в кислотах:

**Ион CO_3^{2-}**

Для обнаружения карбонат-ионов CO_3^{2-} применяют следующую реакцию. Исследуемый раствор обрабатывают раствором HCl , в результате чего выделяется диоксид углерода CO_2 :



Образовавшийся CO_2 вызывает помутнение известковой воды — насыщенного раствора гидроксида кальция:



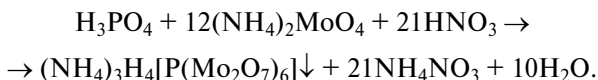
Помутнение раствора вызвано образованием нерастворимого карбоната кальция CaCO_3 .

Ион PO_4^{3-}

Присутствие в растворе фосфат-ионов PO_4^{3-} обнаруживается при взаимодействии с магниезальной смесью ($\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), в результате чего образуется белый кристаллический осадок MgNH_4PO_4 :



Характерной реакцией на ионы PO_4^{3-} также является взаимодействие с подкисленным азотной кислотой раствором молибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. В присутствии фосфат-ионов образуется желтый осадок фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$:



Очень высокой чувствительностью отличается модификация этой реакции, включающая дополнительное взаимодействие с бензидином, при которой в присутствии PO_4^{3-} -ионов появляется синее окрашивание. При помощи этой реакции можно обнаружить даже ничтожные количества фосфат-ионов.

Проведение качественного анализа химического вещества является необходимым этапом его идентификации. Приступая к количественному анализу, необходимо точно знать качественный состав исследуемого вещества. К качественному анализу приходится прибегать даже и тогда, когда наличие определяемого элемента в веществе заведомо известно, поскольку, зная качественный состав и примерное содержание компонентов, можно правильно выбрать метод количественного анализа вещества.

16.4. Идентификация органических веществ

Идентификация органических веществ включает элементный, функциональный, молекулярный анализ и проводится при установлении состава новых синтезированных соединений и для контроля производственных процессов.

При идентификации новых соединений сначала проводится элементарный анализ, затем при помощи химических методов определяют отдельные функциональные группы. Выбор способа идентификации часто делается исходя из природы данного вещества, методов его получения, агрегатного состояния, цвета и т. п.

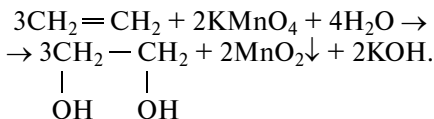
Отличие идентификации органических веществ от неорганических заключается в том, что при определении неорганических веществ используют в основном водные растворы, в которых реакции протекают достаточно быстро; в случае определения органических веществ реакции проводят в газовых средах, расплавах, неомогенных системах, соответственно они протекают намного медленнее, часто не до конца и сопровождаются побочными процессами.

Рассмотрим реакции идентификации некоторых функциональных групп органических соединений.

Идентификация ненасыщенных органических соединений

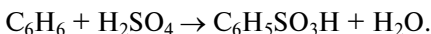
Реакцию с KMnO_4 удобно использовать для определения двойной связи в органических соединениях. В нейтральной

(или слабощелочной) среде перманганат калия окисляет соединение, а сам восстанавливается до диоксида марганца. Реакция Вагнера:



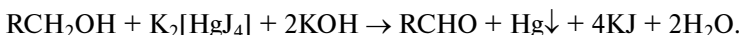
Идентификация ароматических органических соединений

Ароматические соединения растворяются в концентрированной серной кислоте с образованием серилсульфокислот:



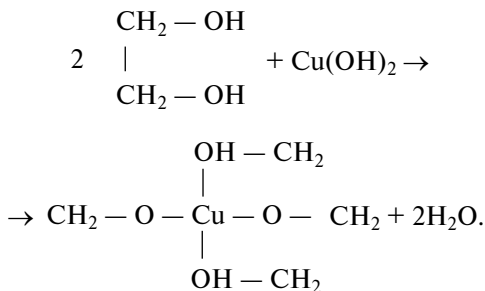
Идентификация первичных и вторичных спиртов

Гидроксильные группы первичных и вторичных спиртов восстанавливают реактив Несслера до ртути:



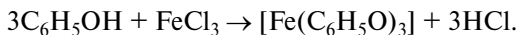
Идентификация многоатомных спиртов

Многоатомные спирты с гидроксидом меди (II) образуют комплексные соединения ярко-синего цвета — гликолят меди:



Идентификация фенолов

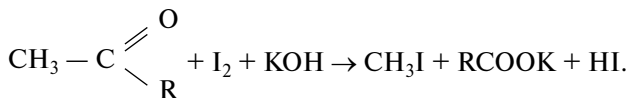
При взаимодействии фенолов с растворами солей Fe (III) образуются феноляты железа, окрашивающие раствор в фиолетово-красный цвет:



Идентификация карбонильных соединений

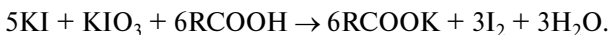
Взаимодействие карбонильных соединений, содержащих фрагмент

$\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{R} \end{array}$, с молекулярным йодом в щелочной среде приводит к образованию желтого осадка йодоформа, сопровождающемуся характерным запахом:



Идентификация карбоновых кислот

В присутствии карбоновых кислот наблюдается выделение йода из смеси иодида и йодата калия:



Вопросы для самоконтроля

1. Какое явление лежит в основе спектральных методов анализа? В чем преимущество рентгеновской спектроскопии?
2. Чем различаются общие и частные аналитические реакции?
3. Что такое систематический анализ?
4. Какими превращениями веществ сопровождаются качественные реакции?
5. Присутствие каких ионов в растворе можно обнаружить при помощи комплексного соединения $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$?
6. Что такое качественные реакции на ионы? Перечислите качественные реакции на ионы Ba^{2+} , Al^{3+} , CO_3^{2-} .
7. Какие анионы можно обнаружить при помощи раствора AgNO_3 ?
8. Какие из перечисленных веществ: KNO_3 , KBr , H_2O_2 , Na_2SO_4 , KNO_2 , Na_2S , CH_3COONa обесцвечивают раствор KMnO_4 ? Какие из них окисляют KI до свободного йода?
9. При помощи каких качественных реакций можно подтвердить ионный состав следующих веществ: NH_4Cl , K_2CO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2S ?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Естествознание — это система наук, изучающих Природу. Основу ее составляют физика, химия и биология. Поэтому неизменным компонентом фундаментального образования является знание основополагающих результатов указанных наук. В принципе, законы, представления, выработанные естественными науками в процессе их развития (эволюции), интегрированы в единую научную картину мира, которая непрерывно уточняется и дополняется. Понимание единства и гармонии элементов этой картины составляет основу научного мировоззрения.

Развитие химии — результат многовекового, сложного и разнообразного по формам научного творчества. Ее история во все времена отличалась необычайным богатством идей, выразившихся в смелых гипотезах, строгих теориях и точных законах, а постижение законов, лежащих в основе строения вещества и процессов его превращения, всегда требовало целенаправленных усилий ученых разных стран, различных школ, многих поколений. Химия наших дней — это и борьба «крайних гипотез» (по выражению Д.И. Менделеева), и их диалектический синтез, которые отражают логику самой материальной действительности.

История химии наглядно свидетельствует о неразрывной связи теоретического знания и материального производства. На протяжении всей своей истории химия решала одну и только одну двуединую центральную задачу: исследование генезиса свойств веществ и разработка на этой основе методов получения материалов с требуемыми свойствами (керамики,

металлов, красителей, пластмасс, каучука и т. п.), на что, собственно, и были направлены производственная деятельность человека и теоретико-познавательная деятельность.

В настоящее время ученые могут заранее рассчитать структуру получаемого химического соединения. Благодаря математическому аппарату квантовой химии и мощным ЭВМ это можно сделать достаточно быстро и точно. Созданные в XX столетии теории химической связи позволяют описать все тонкости взаимоотношений частиц, которые входят в состав того или иного вещества. Ныне имеется возможность выбрать самый простой и экономичный способ осуществления любой химической реакции. Таким образом, имея прочный фундамент, созданный в союзе с математикой, физикой, биологией и другими науками, химия превратилась в точную науку.

Химия сейчас обладает способностью получать вещества с заранее заданными свойствами, необходимыми человеку: жаропрочные, позволившие создать защитные покрытия для возвращаемых из космоса аэрокосмических самолетов, и морозостойкие, способные работать в условиях космоса; твердые, не уступающие алмазу, и мягкие; жесткие и эластичные; любящие влагу и влагонепроницаемые и т. д. Химики разработали методы полной очистки полупроводников от примесей и, наоборот, создали способы введения в их состав малого количества атомов примесей, что позволяет управлять свойствами полупроводников, создавать тем самым новые приборы и средства передачи и обработки информации.

Велика роль химии в энергообеспечении человечества, без надлежащего уровня которого невозможно его устойчивое развитие. Разгаданы разнообразные стадии химического процесса, позволившие в природных условиях превратить органические вещества в полезные и крайне необходимые для нас нефть и газ. Причем создана установка, в которой под влиянием ультрафиолета и с участием микроорганизмов из органических веществ получают искусственные нефть и газ в течение нескольких дней и месяцев. А природе на это потребовалось много миллионов лет. Именно с успехами химии связаны надежды на создание альтернативного топлива, которое позволит исключить органическое топливо, составляющее основную долю в энергетическом балансе человечества и в то же время способствующее прогрессирующему химическому загрязнению среды его обитания.

Более двухсот лет назад М.В. Ломоносов выступил в публичном собрании Петербургской Академии наук с докладом «Слово о пользе химии». В нем были пророческие слова: *«Широко распространяет химия руки свои в дела человеческие... куда ни посмотрим, куда ни оглянемся, везде обращаются перед очами нашими успехи ее прилежания»*. Не существует сферы человеческой деятельности, где не применяли бы изделия из материалов, которые появились благодаря таланту и кропотливому, подчас самоотверженному труду многих поколений химиков.

Особенно возрастает роль химии сейчас, на переломном этапе развития человечества, когда отдельные выдающиеся достижения человеческого гения грозят, к сожалению, самыми тяжелыми последствиями для цивилизации, вплоть до постановки вопроса о ее существовании. Это и практически не контролируемое использование ядерной энергии в мирных и военных целях, сопровождающееся возникновением проблем утилизации отработанного ядерного топлива, захоронения многих десятков тысяч тонн радиоактивных отходов. Это и обратная сторона достижений геной инженерии, сделавших реальностью клонирование животных и даже человека, когда сами ученые смутно представляют все возможные последствия вторжения в святая святых — геном человека. Это и сравнимые с природными процессами масштабы поступления всевозможных веществ в окружающую среду в результате антропогенной деятельности. Многие из этих веществ являются *ксенобиотиками*, т. е. чуждыми жизни. Человеческая деятельность, связанная с извлечением и переработкой природных ресурсов, сжиганием топлива, направлена против биогеохимических круговоротов элементов, сложившихся на планете и обусловивших появление Жизни.

Указанные обстоятельства выдвигают химию в передовые ряды, где решается вопрос о выживании человечества в сложившихся экстремальных условиях, фактически созданных им самим при участии, в частности, и химии. Вот один из парадоксов. Химики сумели синтезировать упаковочные материалы, стабильные и неизменные даже при длительном комбинированном воздействии солнечного света, температуры и влаги. И что же? Сотни миллиардов всевозможных пакетов, кульков, банок и т. п. ежегодно поступают на свалки и могут находиться там многие годы, не подвергаясь полному разрушению, усугубляя тем самым экологическую проблему. А все

дело в том, что у Природы нет таких деструкторов — микроорганизмов, которые могли бы разложить указанные полимерные материалы с достаточной скоростью до безвредных веществ. Отсюда жизнь ставит перед химиками новую, еще более сложную задачу: синтезировать такие материалы, которые после выполнения основной функции, например в качестве упаковки, могли бы подвергнуться саморазрушению. Продуктами такой «самоликвидации» должны быть соединения, которые в дальнейшем легко вовлекаются в биогеохимические круговороты: это, прежде всего, диоксид углерода, вода и микроэлементы.

Все вышеизложенное свидетельствует в пользу мнения, что в дальнейшем значение химии и химических технологий будет неуклонно возрастать, а вместе с тем и необходимость изучения этой дисциплины как фундаментальной науки, связанной практически со всеми современными и грядущими областями человеческой деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ахметов Н.С.* Общая и неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1998.
2. *Браун Т., Лемей Г.Ю.* Химия в центре наук: в 2 ч. — М.: Мир, 1983.
3. *Глинка Н.Л.* Общая химия: учеб. пособ. для вузов. — Л.: Химия, 1989.
4. *Грандберг И.И.* Органическая химия. — М.: Высшая школа, 1987.
5. *Джонсон Д.* Термодинамические аспекты неорганической химии. — М.: Мир, 1985.
6. *Карапетьянци М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. — М.: Химия, 1985.
7. *Кемпбел Дж.* Современная общая химия. — М.: Мир, 1975.
8. *Коровин Н.В.* Общая химия. — М.: Высшая школа, 2002.
9. *Корольков Д.В., Скоробогатов Г.А.* Теоретическая химия. — СПб.: С.-Петербургский университет, 2004.
10. *Крестов Т.А.* Теоретические основы неорганической химии. — М.: Высшая школа, 1982.
11. *Лучинский Г.Л.* Курс химии. — М.: Высшая школа, 1985.
12. Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: *Academia*, 2004.
13. *Слейбо У., Персонс Т.* Общая химия. — М.: Мир, 1979.
14. *Степин Б.Д., Цветков А.А.* Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1994.
15. *Хаускрофт К., Констебл Э.* Современный курс общей химии: в 2 т. — М.: Мир, 2002.

16. Хомченко Г.П., Цитович И.К. Неорганическая химия. — М.: Высшая школа, 1987.
17. Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир, 1993.
18. Денисов В.В., Лозановская И.Н., Хорунжий Б.И., Нагнибеда Б.А. Курс химии. — М.: Высшая школа, 1997.
19. Демьян В.В., Житный Г.М., Таланов В.М., Шабельская Н.П. Химия. — Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2009.
20. Химия: Справ. материалы: Кн. для учащихся / Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников, Я.А. Кеслер, И.В. Казимирчик; под ред. Ю.Д. Третьякова. — 2-е изд., перераб. — М.: Просвещение, 1989.

Периодическая система

	А	І	Б	А	ІІ	Б	А	ІІІ	Б	А	ІV	Б	А	V	Б
1	H 1,008 водород		1												
2	Li 6,941 литий		3	Be 9,012 бериллий		4	B 10,811 бор		5	C 12,011 углерод		6	N 14,007 азот		7
3	Na 22,990 натрий		11	Mg 24,305 магний		12	Al 26,982 алюминий		13	Si 28,086 кремний		14	P 30,974 фосфор		15
4	K 39,098 калий		19	Ca 40,078 кальций		20	Sc 44,956 скандий		21	Ti 47,880 титан		22	V 50,942 ванадий		23
	29 Cu 63,546 медь			30 Zn 65,390 цинк			31 Ga 69,723 галлий			32 Ge 72,590 германий			33 As 74,922 мышьяк		
5	Rb 85,468 рубидий		37	Sr 87,620 стронций		38	Y 88,906 иттрий		39	Zr 91,224 цирконий		40	Nb 92,906 ниобий		41
	47 Ag 107,868 серебро			48 Cd 112,410 кадмий			49 In 114,82 индий			50 Sn 118,710 олово			51 Sb 121,750 сурьма		
6	Cs 132,905 цезий		55	Ba 137,330 барий		56	57–71 La–Lu *			72 Hf 178,490 гафний		73	Ta 180,948 тантал		
	79 Au 196,967 золото			80 Hg 200,590 ртуть			81 Tl 204,383 таллий			82 Pb 207,200 свинец			83 Bi 208,980 висмут		
7	Fr 223,020 франций		87	Ra 226,025 радий		88	89–103 Ac–Lr **			104 Rf [261] резерфордий		105	Db [262] дубний		

*Лантаноиды

57 La 138,906 лантан	58 Ce 140,120 церий	59 Pr 140,908 празеодим	60 Nd 144,240 неодим	61 Pr 144,913 прометий	62 Sm 150,360 самарий	63 Eu 151,960 европий	64 Gd 157,250 гадолиний
-----------------------------------	----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

**Актиноиды

89 Ac 227,028 актиний	90 Th 232,038 торий	91 Pa 231,036 протактиний	92 U 238,029 уран	93 Np 237,048 нептуний	94 Pu 244,064 плутоний	95 Am 243,061 америций	96 Cm 247,070 кюри
------------------------------------	----------------------------------	--	--------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	-------------------------------------	---------------------------------

элементов Д.И. Менделеева

A VI Б		A VII Б	A VIII Б	
		(H)	He 2 4,003 гелий	
O 8 15,999 кислород		F 9 18,998 фтор	Ne 10 20,179 неон	
S 16 32,066 сера		Cl 17 35,453 хлор	Ar 18 39,948 аргон	
24 Cr 51,996 хром	25 Mn 54,938 марганец	26 Fe 55,847 железо	27 Co 58,933 кобальт	28 Ni 58,690 никель
Se 34 78,960 селен	Br 35 79,904 бром	Kr 36 83,800 криптон		
42 Mo 95,940 молибден	43 Tc 97,907 технеций	44 Ru 101,070 рутений	45 Rh 102,906 родий	46 Pd 106,420 палладий
Te 52 127,600 теллур	I 53 126,905 иод	Xe 54 131,29 ксенон		
74 W 183,850 вольфрам	75 Re 186,207 рений	76 Os 190,200 осмий	77 Ir 192,220 иридий	78 Pt 195,080 платина
Po 84 208,982 полоний	At 85 209,987 астат	Rn 86 222,018 радон		
106 Sg [263] сигборгий	107 Bh [262] борий	108 Hs [265] хассий	109 Mt [266] мейтнерий	110 Ds [271] дармштадтий

65 Tb 158,925 тербий	66 Dy 162,500 диспрозий	67 Ho 164,930 гольмий	68 Er 167,260 эрбий	69 Tm 268,934 тулий	70 Yb 173,040 иттербий	71 Lu 174,967 лютеций
----------------------------	-------------------------------	-----------------------------	---------------------------	---------------------------	------------------------------	-----------------------------

97 Bk 247,070 берклий	98 Cf 251,080 калифорний	99 Es 252,083 эйнштейний	100 Fm 257,095 фермий	101 Md 258,099 менделевий	102 No 259,101 нобелий	103 Lr 260,105 лоуренсий
-----------------------------	--------------------------------	--------------------------------	-----------------------------	---------------------------------	------------------------------	--------------------------------

Серия
«Высшее образование»

**Денисов Владимир Викторович,
Таланов Валерий Михайлович,
Денисова Ирина Анатольевна,
Дрововозова Татьяна Ильинична,
Житный Глеб Михайлович,
Луганская Ирина Анатольевна,
Хорунжий Борис Иванович**

Общая и неорганическая химия

Ответственный редактор *Кузнецов В.П.*
Технический редактор *Логвинова Г.А.*

Сдано в набор 17.01.2013 г. Подписано в печать 24.01.2013 г.

Формат 84 x 108¹/₃₂. Бумага офсетная.

Гарнитура *Newton*.

Тираж 2 500. Заказ №

ООО «Феникс»

ООО «Феникс»

344082, г. Ростов-на-Дону, пер. Халтуринский, 80

Тел./факс: (863) 261-89-50, 261-89-59

Сайт издательства: www.phoenixrostov.ru

Интернет-магазин: www.phoenixbooks.ru

Отзывы и предложения по изданию присылайте на адрес редакции

E-mail: lknet@rambler.ru

Тел. 8 (863) 261-89-78